

明 細 書

高温貼り付け可能な耐熱ラベル

技 術 分 野

本発明は、300℃以上の高温製品に貼り付けが可能な耐熱ラベル用組成物、
5 耐熱ラベル、該ラベルが貼り付けられた製品、及び該ラベルの製造方法に関する。

背 景 技 術

食品、機械、化学などの広い工業分野において、生産物又はその包装に、記号、
文字、パターンなどを印刷したラベル、つまりパターン形成ラベルが貼り付けら
10 れ、工程管理に利用されている。その代表的な例がバーコードを利用した管理シ
ステムである。このバーコード管理システムでは、製品の製造状況、製造責任者、
製造工程時間、出荷先、価格などの情報をバーコードラベルから機械的に読み取
ることにより、製造、販売、流通の管理を行うようにしている。

しかし、耐熱性の低い樹脂や紙などでラベルを作製し、これにアクリル樹脂
15 などからなる粘着剤を付着させた現在汎用されているバーコードラベルは、30
0℃以上の高温条件においては、ラベル本体及び粘着剤ともに分解蒸発してしま
うため、窯業、金属工業などの高温処理工程を要する工業分野などでは使用でき
ない。また、日本特許公報第2614022号には耐熱ラベルが開示されている
が、高温条件下で貼り付けることについての開示はない。さらに特開2003-
20 126911号には、アルミニウムコイルの加熱加工工程を利用した焼き付けラ
ベルが開示されているが、貼り付け時の温度が150℃以下でないと情報が不鮮
明になることが明細書中の比較例3に示されている。

このため、金属鋁業分野では、金属を溶融形成せしめた後、金属製品がラベ
ルの貼り付けられる温度域（多くの場合室温程度）まで冷却してから、製品管理
25 用のラベルを貼り付けていた。窯業やガラス工業などの高温処理を要する分野で
も同様であった。

発 明 の 開 示

しかしながら、高温製品にラベルを貼り付けることができればより早く製品

管理を行うことが可能となる。

従って、本発明は、高温製品に貼り付け可能な耐熱ラベルの提供を目的とする。

また、本発明は、該耐熱ラベルを製造するための耐熱ラベル用組成物の提供
5 を目的とする。

さらに、本発明は、該ラベルが貼り付けられた製品の提供を目的とする。

本発明者は、上記従来技術の問題点に鑑み鋭意検討を重ねた結果、(A) シリコーン樹脂、(B) ポリメタロカルボシラン樹脂、亜鉛粉末、錫粉末及びアルミニウム粉末からなる群から選択される少なくとも1種並びに(C) 溶剤を含有する組成
10 物の半硬化(hardened)塗膜(溶剤を除去した塗膜)を粘着層として有する耐熱ラベルが300℃以上の高温製品に貼り付け可能であることを見出した。さらに、本発明者は、超高温耐熱性支持体(例えばステンレス製支持体、銅製支持体)の片面側(接着側)にアルミニウム箔又は錫箔層を有する耐熱ラベルが、各々670℃～1100℃、300℃～1100℃において貼り付け可能であることも見
15 出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、下記の組成物、耐熱ラベル、製品及び製造方法に係るものである。

1. (A) シリコーン樹脂、(B) ポリメタロカルボシラン樹脂、亜鉛粉末、錫粉末及びアルミニウム粉末からなる群から選択される少なくとも1種並びに(C) 溶剤
20 を含有してなる耐熱ラベル用組成物。
2. (A) シリコーン樹脂と(B-1) ポリメタロカルボシラン樹脂及び(C) 溶剤を含有する項1に記載の耐熱ラベル用組成物。
3. (A) シリコーン樹脂と(B-1) ポリメタロカルボシラン樹脂の重量配合比が約1：約9～約9：約1である項1又は2に記載の耐熱ラベル用組成物。
- 25 4. (A) シリコーン樹脂と(B-1) ポリメタロカルボシラン樹脂の重量配合比が約7：約3～約2：約8である項1～3のいずれかに記載の耐熱ラベル用組成物。
5. (A) シリコーン樹脂の重量平均分子量が約1000～約5000000である項1～4のいずれかに記載の耐熱ラベル用組成物。
6. さらに(D) 無機充填材を含有する項1～5のいずれかに記載の耐熱ラベル用

組成物。

7. (A) シリコーン樹脂並びに (B-2) 亜鉛粉末、錫粉末及びアルミニウム粉末からなる群から選択される少なくとも 1 種の高温粘着性無機粉末並びに (C) 溶剤を含有する項 1 に記載の耐熱ラベル用組成物。

- 5 8. (A) シリコーン樹脂と (B-2) 亜鉛粉末、錫粉末及びアルミニウム粉末からなる群から選択される少なくとも 1 種の高温粘着性無機粉末の重量配合比が約 1 : 約 5 ~ 約 10 : 約 1 である項 1 又は 7 に記載の耐熱ラベル用組成物。

9. (A) シリコーン樹脂、(B-1) ポリメタロカルボシラン樹脂、(B-2) 亜鉛粉末、錫粉末及びアルミニウム粉末からなる群から選択される少なくとも 1 種の高温粘着性無機粉末並びに (C) 溶剤を含有してなる項 1 に記載の耐熱ラベル用組成物。
- 10

10. (B-1) ポリメタロカルボシラン樹脂がポリチタノカルボシラン樹脂及びポリジルコニアカルボシラン樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種である項 1 ~ 6 又は 9 のいずれかに記載の耐熱ラベル用組成物。

11. (B-1) ポリメタロカルボシラン樹脂の重量平均分子量が約 500 ~ 約 10000 である項 1 ~ 6、9 又は 10 のいずれかに記載の耐熱ラベル用組成物。
- 15

12. (A) シリコーン樹脂並びに (B) ポリメタロカルボシラン樹脂、亜鉛粉末、錫粉末及びアルミニウム粉末からなる群から選択される少なくとも 1 種を含有する半硬化 (hardened) 塗膜からなる粘着層を支持体の粘着側に有する耐熱ラベル。

13. 半硬化塗膜が、項 1 ~ 11 のいずれかに記載の組成物を支持体に塗布し、該組成物から溶剤を乾燥させて得られる塗膜である項 12 に記載の耐熱ラベル。
- 20

14. 半硬化塗膜が (A) シリコーン樹脂及び (B-1) ポリメタロカルボシラン樹脂を含有する項 12 に記載の耐熱ラベル。

15. 半硬化塗膜が (A) シリコーン樹脂並びに (B-2) 亜鉛粉末、錫粉末及びアルミニウム粉末からなる群から選択される少なくとも 1 種の高温粘着性無機粉末を含有する項 12 に記載の耐熱ラベル。
- 25

16. 半硬化塗膜が (A) シリコーン樹脂、(B-1) ポリメタロカルボシラン樹脂並びに (B-2) 亜鉛粉末、錫粉末及びアルミニウム粉末からなる群から選択される少なくとも 1 種の高温粘着性無機粉末を含有する項 12 に記載の耐熱ラベル。

17. 前記粘着層の厚みが約 5 ~ 約 100 μm である項 12 ~ 16 に記載の耐熱

ラベル。

18. 前記支持体の厚みが約5～約100 μ mである項12～17のいずれかに記載の耐熱ラベル。

19. 前記支持体がアルミニウム箔、ステンレス箔又は銅箔である項12～18
5のいずれかに記載の耐熱ラベル。

20. 支持体の表示側に、耐熱性のラベル基材層を有する項12～19のいずれかに記載の耐熱ラベル。

21. 前記ラベル基材層が、(A)シリコーン樹脂及び(B-1)ポリメタロカルボシラン樹脂を含有する硬化(cured)塗膜である項20に記載の耐熱ラベル。

10 22. 前記ラベル基材層が、項2～6のいずれかに記載の組成物を支持体に塗布し、該組成物を加熱して得られる硬化(cured)塗膜である項20又は21に記載の耐熱ラベル。

23. 前記ラベル基材層の厚みが約0.5～約100 μ mである項20～22のいずれかに記載の耐熱ラベル。

15 24. 前記ラベル基材層上に識別部を有する項20～23のいずれかに記載の耐熱ラベル。

25. 硬化粘着層を介して、項12～24のいずれかに記載の耐熱ラベルの貼り付いた製品。

26. 項1～11のいずれかに記載の組成物を支持体の粘着側に塗布する工程、
20 及び該塗布物を乾燥して半硬化塗膜にする工程を有する耐熱ラベルの製造方法。

27. 前記塗布物を乾燥する温度が約50～約240℃である項26に記載の製造方法。

28. 項1～11のいずれかに記載の組成物を支持体の粘着剤に塗布する工程の前に、耐熱性のラベル基材層用組成物を支持体の表示側に塗布する工程、及び該
25 塗布物を乾燥して硬化(cured)塗膜とする工程を有する項26又は27に記載の製造方法。

29. 前記ラベル基材層用組成物が項2～6のいずれかに記載の組成物である項28に記載の製造方法。

30. 約300～約670℃の製品に項12～24のいずれかに記載の耐熱ラベ

ルを貼り付ける、耐熱ラベル付き製品の製造方法。

3 1. 支持体と該支持体の接着側にアルミニウム箔、アルミニウム合金箔、錫箔及び錫合金箔からなる群から選択される少なくとも1種の金属箔層とを積層してなる耐熱ラベル。

5 3 2. 前記金属箔層が接着層を介して前記支持体と接着されている項3 1に記載の耐熱ラベル。

3 3. 前記金属箔層の厚みが5～100 μm である項3 1又は3 2に記載の耐熱ラベル。

10 3 4. 前記支持体がステンレス箔、銅箔又は鉄箔である項3 1～3 3のいずれかに記載の耐熱ラベル。

3 5. 前記支持体の表示側に、耐熱性のラベル基材層を有する項3 1～3 4のいずれかに記載の耐熱ラベル。

3 6. 前記ラベル基材層の厚みが約0.5～約100 μm である項3 5に記載の耐熱ラベル。

15 3 7. 前記ラベル基材層が、項2～6のいずれかに記載の組成物中の樹脂が架橋して得られる硬化(cured)塗膜である項3 5又は3 6に記載の耐熱ラベル。

3 8. 前記ラベル基材層上に識別部を有する項3 5～3 7のいずれかに記載の耐熱ラベル。

3 9. 項3 1～3 7のいずれかに記載の耐熱ラベルが貼り付けられた製品。

20 4 0. 約670～約1100℃の製品に項3 1～3 9のいずれかに記載の耐熱ラベルを貼り付ける、耐熱ラベル付き製品の製造方法。

本発明の耐熱ラベル用組成物は、(A)シリコーン樹脂、(B)ポリメタロカルボシラン樹脂、亜鉛粉末、錫粉末及びアルミニウム粉末からなる群から選択される少なくとも1種並びに(C)溶剤を含有する。

25 本発明では、(A)シリコーン樹脂に、(B)ポリメタロカルボシラン樹脂、亜鉛粉末、錫粉末及びアルミニウム粉末からなる群から選択される少なくとも1種並びに(C)溶剤を配合した組成物を採用することにより、高温製品に対する瞬時の貼り付けが可能となる。

本発明において、(A)シリコーン樹脂は、ポリオルガノシロキサン構造を分子

内に有する化合物である。シリコーン樹脂としては、ストレートシリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂、シリコーン粘着剤のいずれもが使用でき、2種以上を組み合わせ使用することも可能である。(B-1) ポリメタロカルボシラン樹脂と併用される(A)シリコーン樹脂としてはストレートシリコーン樹脂が好ましい。また、

5 (B-2) 亜鉛粉末、錫粉末、アルミニウム粉末及びマグネシウム粉末からなる群から選択される少なくとも1種の高温粘着性無機粉末（以下、(B-2)高温粘着性無機粉末と称することがある）と併用される(A)シリコーン樹脂としてはシリコーン粘着剤が好ましい。

また、これらの樹脂は、ラベルを製造する際の支持体への塗布工程が容易になるという点から、溶剤に溶解した樹脂液として用いるのが望ましい。

10

このようなシリコーン樹脂の重量平均分子量は、通常約1000～約5000000、好ましくは約3000～約10000000である。

ストレートシリコーン樹脂とは、炭化水素基を主たる有機基とするポリオルガノシロキサンであり、水酸基を有していてもよい。上記の炭化水素基には、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基があり、その中でも、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基及び炭素数6～12の芳香族炭化水素基が好ましい。これらの炭化水素基は、1種であっても2種以上であってもよい。

15

炭素数1～5の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヒニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基などがある。炭素数6～12の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、ターシャリーブチルフェニル基、ナフチル基、スチリル基、アリルフェニル基、プロペニルフェニル基などがある。

20

ストレートシリコーン樹脂は、例えば、上記の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を含有するクロロシラン化合物やアルコキシシラン化合物からなる1種又は2種以上のシラン化合物を加水分解して縮合させるか、上記のシラン化合物にテトラクロロシランやテトラアルコキシシランを加えた混合物を加水分解して共縮合させることにより、得られる。

25

上記のクロロシラン化合物としては、例えば、メチルトリクロロシラン、ジメ

チルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、メチルエチルジクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、ビニルフェニルジクロロシランなどが挙げられる。

- 5 また、アルコキシシラン化合物としては、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ビニルメチルメトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジプロポキシシラン、ビニルフェニルジメトキシシランなどが挙げられる。
- 10 変性シリコーン樹脂とは、炭化水素基以外の有機基を含むオルガノポリシロキサンであって、例えば、メトキシ基含有シリコーン樹脂、エトキシ基含有シリコーン樹脂、エポキシ基含有シリコーン樹脂、アルキッド樹脂変性シリコーン樹脂、アクリル樹脂変性シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂変性シリコーン樹脂、エポキシ樹脂変性シリコーン樹脂などがある。
- 15 これらの変性シリコーン樹脂は、例えば、ストレートシリコーン樹脂中に含まれる水酸基と、この水酸基と反応しうるカルボキシル基、酸無水物基、水酸基、アルデヒド基、エポキシ基、クロリド基などの官能基を有する有機化合物とを反応させる方法、ビニル基などの不飽和炭化水素基を有するストレートシリコーン樹脂と不飽和二重結合を有する化合物を共重合させる方法、上記のシラン化合物
- 20 と他の有機化合物とを反応させて得た変性シラン化合物を加水分解により縮合又は共縮合させる方法などにより、得られる。なお、反応させる有機化合物は、低分子化合物でも樹脂のような高分子化合物でもよい。

シリコーン粘着剤については特に限定はないが、例えば、主鎖が R Si O 単位（D単位）からなる直鎖のポリオルガノシロキサン及び $\text{R}_3\text{Si O}_{0.5}$ 単位（M

25 単位）と Si O_2 単位（Q単位）からなる3次元構造のポリオルガノシロキサンからなり、硬化剤としてはベンゾイパーオキサイドなどが用いられている。また、ビニル基を有する主鎖が $\text{R}_2\text{Si O}$ 単位からなる直鎖のポリオルガノシロキサン、 $\text{R}_3\text{Si O}_{0.5}$ 単位と Si O_2 単位からなる3次元構造のポリオルガノシロキサン、ポリオルガノヒドロキシシロキサン、反応制御剤等、白金化合物の硬化触媒から

なる、白金触媒を用いた付加反応硬化型のシリコーン粘着剤も例示される。なお、Rは1価の有機基である。

なお、シリコーン粘着剤は0℃でも粘着性を有するため、(A)成分としてシリコーン粘着剤を含有する本発明の組成物は0℃程度の温度でも粘着性を有する。

- 5 このため、この組成物の半硬化塗膜を粘着層に使用したラベルは高温条件だけでなく0℃程度から300℃程度の温度でも貼り付け対象物に貼り付け可能である。従って、シリコーン粘着剤を含有する半硬化塗膜を粘着層として使用すると常温域でも粘着層が粘着性を発揮するため、粘着層上には剥離フィルムを設けると、ラベルの非使用時に粘着層が被着体以外のものに付着することを防止でき、望ましい。
- 10

(A)シリコーン樹脂の具体的な化合物としては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルジフェニルシロキサン、ジフェニルメチルフェニルシリコーンレジン等を挙げることができる。

- 15 (B-1)ポリメタロカルボシラン樹脂は、例えば、ポリカルボシランと金属のアルコキシドとを反応させて得られる架橋構造を有する樹脂である。前記の金属としては、チタン、ジルコニウム、モリブデン、クロム等が通常使用され、これらの中でもチタン、ジルコニウムが好ましく使用される。好ましいポリメタロカルボシラン樹脂の具体的な化合物名としては、ポリチタノカルボシラン樹脂、ポリ
- 20 ジルコニアカルボシラン樹脂などが挙げられる。ポリメタロカルボシラン樹脂は、塗工性の向上のためトルエン、キシレン等の溶剤と併用されることが好ましい。ポリチタノカルボシラン樹脂を含む混合物としては、例えば宇部興産社製のチラノコートVS-100、チラノコートVN-100などを使用することができる。ポリメタロカルボシラン樹脂の重量平均分子量は約500～約10000が好ま
- 25 しく、約700～約3000がより好ましい。

本発明の組成物において、(B-1)ポリメタロカルボシラン樹脂の配合量は特に制限されないが、シリコーン樹脂とポリメタロカルボシラン樹脂の重量配合割合が約1：約9～約9：約1となる量が好ましく、約7：約3～約2：約8となる量がより好ましい。両樹脂の配合割合が上記の範囲内のときは、高温条件下にお

ける貼り付けに有利である。

本発明の組成物において使用される(B-2)亜鉛粉末、錫粉末及びアルミニウム粉末からなる群から選択される少なくとも1種の高温粘着性無機粉末の形状は、球状、繊維状、鱗片状など特に制限されない。従って、ウィスカー等の単結晶無機繊維などのアスペクト比が比較的大きいものも(B-2)高温粘着性無機粉末に包含される。(B-2)高温粘着性無機粉末の平均粒径は、通常0.05~100 μ m、好ましくは1.0~10 μ mであり、より好ましくは1~5 μ mである。

(B-2)高温粘着性無機粉末の配合量は特に制限されないが、樹脂成分100重量部に対し、通常10~500重量部、好ましくは150~400重量部、より好ましくは200~350重量部となる量である。従って、(B-2)高温粘着性無機粉末の配合量は、組成物中に樹脂成分として(A)シリコーン樹脂のみが含まれる場合には(A)シリコーン樹脂100重量部に対する上記の範囲の量となり、(A)シリコーン樹脂及び(B-1)ポリメタロカルボシラン樹脂が含まれる場合には(A)シリコーン樹脂及び(B-1)ポリメタロカルボシラン樹脂の合計100重量部に対する上記の範囲の量となる。

本発明において、(C)溶剤は、組成物中の成分を溶解又は分散し、組成物の粘度を調整する働きを有する。溶剤としては、例えばトルエン、キシレン、セロソルブアセテート、酢酸エチル、ブチルカルビトール、MEK(メチルエチルケトン)、MIBK(メチルイソブチルケトン)などが用いられる。好ましくは、キシレン、トルエンである。(C)溶剤の配合量は、本発明の組成物を使用して耐熱ラベルを製造することができる限り特に制限されない。従って、(C)溶剤の配合量は、本発明の組成物を支持体に塗布し、乾燥する場合に有利な粘度となるよう適宜調整可能である。

(C)溶剤の配合量は特に制限されないが、樹脂成分100重量部に対し通常40~900重量部、好ましくは200~400重量部、より好ましくは230~350重量部である。従って、(C)溶剤の配合量は、組成物中に樹脂成分として(A)シリコーン樹脂のみが含まれる場合には(A)シリコーン樹脂100重量部に対する上記の範囲の量となり、(A)シリコーン樹脂及び(B-1)ポリメタロカルボシラン樹脂が含まれる場合には(A)シリコーン樹脂及び(B-1)ポリメタロカルボシラ

ン樹脂の合計 100 重量部に対する上記の範囲の量となる。

本発明の組成物には、任意成分として、(D) 無機充填材を配合することができる。(D) 無機充填材は、熱による耐熱ラベルの膨張及び収縮を緩和するため、耐熱ラベルの耐熱性を向上させることができる。このため、(B-1) ポリメタロカル
5 ポシラン樹脂を含有しラベル基材層として使用される本発明の組成物には(D) 無機充填材を配合することが好ましく、識別部とのコントラストを考慮すると白色の(D) 無機充填材がさらに好ましい。また、(D) 無機充填材に着色顔料を使用するとラベル基材層に色を付与することができる。(D) 無機充填材は、1 種又は 2 種以上組み合わせて用いることができる。また、平均粒径は、約 0.01 ~ 約 2
10 00 μm が好ましく、約 0.1 ~ 約 100 μm がより好ましい。(D) 無機充填材の形状は特に限定されず、球状、繊維状、鱗片状なども包含される。例えば、チタン酸カリウムウィスカー等の単結晶無機繊維などのアスペクト比の大きなものも(D) 無機充填材に包含される。

(D) 無機充填材の配合量は特に制限されないが、樹脂成分 100 重量部に対し、
15 通常 10 ~ 500 重量部、好ましくは 150 ~ 400 重量部、より好ましくは 200 ~ 350 重量部となる量である。従って、(D) 無機充填材の配合量は、組成物中に樹脂成分として(A) シリコーン樹脂のみが含まれる場合には(A) シリコーン樹脂 100 重量部に対する上記の範囲の量となり、(A) シリコーン樹脂及び(B-1) ポリメタロカルボシラン樹脂が含まれる場合には(A) シリコーン樹脂及び(B-1)
20 ポリメタロカルボシラン樹脂の合計 100 重量部に対する上記の範囲の量となる。また、組成物中に(B-2) 高温粘着性無機粉末が含まれる場合には、(D) 無機充填材の配合量は(B-2) 高温粘着性無機粉末及び(D) 無機充填材の合計量が上記の範囲となる量である。なお、(D) 無機充填材が(B-2) と併用される場合、(D) の配合量と(B-2) の配合量の重量比は 0.05 : 1 ~ 1 : 1 が好ましく、0.1 : 1 ~ 1 :
25 1 がより好ましい。

(D) 無機充填材としては、無機顔料を好ましく使用できる。例えばシリカ、二酸化チタン、アルミナ、ジルコニア、マイカ、酸化カルシウム、硫化亜鉛・硫酸バリウム(リトポン)、タルク、クレイ、カオリン、炭酸カルシウムなどの白色物があげられる。また、耐熱ラベル製造時の加熱によって酸化されてこれらの

白色物となる炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などの金属化合物もあげられる。また、鉄、銅、金、クロム、セレン、亜鉛、マンガン、アルミニウム、錫等の金属イオンを含む赤褐色物（例えば、酸化亜鉛・酸化鉄・酸化クロム、酸化マンガン・アルミナ、酸化クロム・酸化錫、酸化鉄など）；マンガン、クロム、アルミニウム、コバルト、銅、鉄、ジルコニア、バナジウム等の金属イオンを含む青色物（例えば、酸化コバルト・酸化アルミニウム、酸化コバルト・酸化アルミニウム・酸化クロム、酸化コバルト、ジルコニア・酸化バナジウム、酸化クロム・五酸化二バナジウムなど）；鉄、銅、マンガン、クロム、コバルト、アルミニウム等の金属イオンを含む黒色物（例えば、酸化銅・酸化クロム・酸化マンガン、酸化クロム・酸化マンガン・酸化鉄、酸化クロム・酸化コバルト・酸化鉄・酸化マンガン、クロム酸塩、過マンガン酸塩など）；バナジウム、亜鉛、錫、ジルコニウム、クロム、チタン、アンチモン、ニッケル、プラセオジウム、バナジウム等の金属イオンを含む黄色物（例えば、酸化チタン・酸化アンチモン・酸化ニッケル、酸化チタン・酸化アンチモン・酸化クロム、酸化亜鉛・酸化鉄、ジルコニウム・ケイ素・プラセオジウム、バナジウム・錫、クロム・チタン・アンチモンなど）；クロム、アルミニウム、コバルト、カルシウム、ニッケル、亜鉛等の金属イオンを含む緑色物（例えば、酸化チタン・酸化亜鉛・酸化コバルト・酸化ニッケル、酸化コバルト・酸化アルミニウム・酸化クロム・酸化チタン、酸化クロム、コバルト・クロム、アルミナ・クロムなど）；鉄、ケイ素、ジルコニウム、アルミニウム、マンガン等の金属イオンを含む桃色物（例えば、アルミニウム・マンガン、鉄・ケイ素・ジルコニウムなど）も(D)無機微粒子として使用できる。好ましくは、タルク、クレー、カオリン、二酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛・酸化鉄・酸化クロム、酸化チタン・酸化アンチモン・酸化ニッケル、酸化チタン・酸化アンチモン・酸化クロム、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化亜鉛・酸化鉄・酸化クロム、酸化チタン・酸化亜鉛・酸化コバルト・酸化ニッケル、酸化コバルト・酸化アルミニウム・酸化クロム、酸化コバルト・酸化アルミニウム、酸化コバルト・酸化アルミニウム・酸化クロム、酸化銅・酸化クロム・酸化モリブデン、酸化銅・酸化クロム・酸化マンガン、酸化銅・酸化マンガン・酸化鉄である。カオリンを用いたラベルは、貼り付け時にラベル貼り付け機のヘッド部の繊維と接触しても、ラベル

基材層に印刷された識別部が取れにくいためより好ましい。

また、本発明の耐熱ラベル用組成物には、(E)分散剤を配合することが好ましい。(E)分散剤を配合することによって分散速度が向上し、組成物の調製が容易になるためである。(E)分散剤としては、脂肪族多価カルボン酸、ポリエステル酸のアミン塩、ポリカルボン酸の長鎖アミン塩、ポリエーテルエステル酸のアミン塩、ポリエーテルリン酸エステルのアミン塩、ポリエーテルリン酸エステル、ポリエステル酸のアマイドアミン塩などが使用できる。(E)分散剤は、(B-2)高温粘着性無機粉末及び(D)無機充填材の100重量部に対し約0.01～約5重量部、好ましくは約0.1～2重量部使用することが好ましい。従って、(E)分散剤の配合量は、組成物中に(B-2)高温粘着性無機粉末及び(D)無機充填材のいずれか一方のみが含まれる場合には、(B-2)高温粘着性無機粉末及び(D)無機充填材のいずれか一方に対する上記の範囲の量となり、(B-2)高温粘着性無機粉末及び(D)無機充填材の両方が含まれる場合には、(B-2)高温粘着性無機粉末及び(D)無機充填材の総重量に対する上記の範囲の量となる。

また、本発明の耐熱ラベル用組成物には、(A)シリコーン樹脂、(B)ポリメタロカルボシラン樹脂、亜鉛粉末、錫粉末、アルミニウム粉末及びマグネシウム粉末からなる群から選択される少なくとも1種、(C)溶剤、(D)無機微粒子、(E)分散剤以外に、必要に応じて、架橋剤、可塑剤等の添加剤を本発明の効果を損なわない範囲で加えることができる。

架橋剤としては、ホウ酸化合物、有機金属化合物などがある。このうち、ホウ酸化合物は、分子内にホウ酸残基を含む化合物であり、例えば、ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ酸エステルなどがある。ホウ酸としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、無水ホウ酸などがあり、ホウ酸塩としては、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アルミニウムなどがあり、ホウ酸エステルとしては、ホウ酸メチル、ホウ酸エチル、ホウ酸ブチル、ホウ酸オクチル、ホウ酸ドデシルなどがある。これらのホウ酸化合物の中でも、オルトホウ酸がとくに好ましい。

また、有機金属化合物としては、有機ニッケル化合物、有機鉄化合物、有機コバルト化合物、有機マンガン化合物、有機錫化合物、有機鉛化合物、有機亜鉛

化合物、有機アルミニウム化合物、有機チタン化合物などがあり、この中でもキレート化合物が好ましい。架橋剤は、架橋剤中の金属の量が(A)樹脂及び(B)樹脂の合計100重量部に対し約0.05～約10重量部、好ましくは約0.1～約5重量部となるように配合することが好ましい。

- 5 可塑剤としては、脂肪族エステル、芳香族エステル、リン酸エステルなどがある。脂肪族エステルには、ラウリン酸メチル、オレイン酸ブチル、ジエチレングリコールジラウリン酸エステル、アジピン酸ジ(2-エチルブトキシエチル)などがあり、芳香族エステルとしては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジラウリル、安息香酸オレイル、
10 オレイン酸フェニルなどがあり、リン酸エステルとしては、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチルなどがある。これら可塑剤の添加により、ラベル基材層の柔軟性をさらに向上できる。

- 本発明の組成物は、上記の成分を混合及び分散することによって調製できる。分散する方法としては、ビーズミル、ディスパーボールミル、サンドミル、ロー
15 ルミル等のミル分散機等の分散機にて分散する方法が挙げられる。分散機における分散粒度は、約0.01～約200 μ mが好ましく、約0.1～約20 μ mがより好ましい。

- 本発明の組成物は、貼り付け時300℃以上の温度での使用に適した本発明耐熱ラベルの粘着層を形成する原料として使用できる。即ち、支持体の片面(粘
20 着側)に本発明の組成物を塗布し、該組成物中の溶剤が除去される程度に乾燥し、該組成物を半硬化(hardened)塗膜とならしめることによって、粘着層が形成される。さらに、(A)シリコーン樹脂及び(B-1)ポリメタロカルボシラン樹脂を含有する本発明の組成物は、本発明の耐熱ラベルのラベル基材層を形成する原料として使用できる。即ち、支持体の片面に本発明の組成物を塗布し、該組成物中の樹
25 脂が架橋する温度で乾燥し、該組成物を硬化塗膜とならしめることによって、ラベル基材層が形成される。

本明細書において、半硬化塗膜とは、本発明の組成物を、少なくとも該組成物中の溶剤が実質的に除去されるまで乾燥したものであって、300℃以上の高温条件下において粘着層としての機能を有するものをいう。すなわち、半硬化塗膜は

300℃以上での高温において粘着性を有し得る塗膜（高温粘着性塗膜）である。従って、粘着層としての機能を有する範囲内で樹脂の架橋が進行しても良い。塗膜中に溶剤が残存すると高温条件下で発火するおそれがある。このため、半硬化塗膜中の溶剤の残存量は通常約0.1重量%以下、好ましくは0.0001重量%以下である。溶剤を除去する乾燥過程で前記組成物中の樹脂の架橋が進行する可能性があるが、架橋が進行しすぎると硬化（cure）が進行し、高温条件下における粘着機能を失うため、半硬化塗膜形成時には、溶剤が除去され、架橋が進行する場合には高温条件下での粘着機能を保持する範囲内での架橋となるような乾燥条件とすることが重要である。

10 (B-1) ポリメタロカルボシラン樹脂を含有する本発明の組成物の硬化塗膜は、耐熱ラベルのラベル基材層として有用である。例えば、後述の本発明の耐熱ラベルのラベル基材層として使用できる。また、ステンレス箔等の支持体を貼り付け対象物に溶接（スポット溶接等）により貼り付けられるラベルも知られているが、前記の硬化塗膜は溶接で貼り付けられるラベルの基材層としても使用できる。

15 また、本明細書において、硬化塗膜とは、本発明の組成物を、該組成物中の溶剤が実質的に除去されるまで乾燥したものであって、300℃以上の高温条件下の貼り付け時において、貼り付け機械に付着せず、識別部を有するラベル基材層として使用した場合にはその識別部が保持される程度に硬化しているものをいう。すなわち、硬化塗膜は300℃以上での高温において粘着性を有しない塗膜（高温非粘着性塗膜）である。塗膜が貼り付け機械に付着しないためには、塗膜を硬化させる必要があるため、硬化塗膜の形成には、必然的に半硬化塗膜形成時より
20 厳しい加熱条件が必要となる。なお、高温粘着性金属粉末（錫、亜鉛、アルミニウム）は、高温粘着性を有するので、ラベル基材層には配合しないことが望ましい。

25 本発明の耐熱ラベルは、貼り付け時に約300℃以上（好ましくは350℃以上、より好ましくは400℃以上）である貼り付け対象物への貼り付けに適しており、(A) シリコン樹脂並びに(B) ポリメタロカルボシラン樹脂、亜鉛粉末、錫粉末及びアルミニウム粉末からなる群から選択される少なくとも1種を含有する半硬化（hardened）塗膜からなる粘着層を支持体の粘着側に有することを特徴と

する。また、本発明の耐熱ラベルは、貼り付け対象物の温度が通常、高温（約 300℃～約 670℃）での使用に適した耐熱ラベルと、超高温（約 670℃～約 1100℃）での使用に適した耐熱ラベル（超耐熱ラベルということがある）とに大別され、本明細書においては前者を耐熱ラベル 1、後者を耐熱ラベル 2 と称することがある。

本発明の耐熱ラベル 1-1 は、(A) シリコーン樹脂及び (B-1) ポリメタロカルボシラン樹脂を含有する半硬化（hardened）塗膜からなる粘着層を支持体の片面上（粘着側）に有することを特徴とする。このようなラベルは、例えば、支持体の粘着側に (A) シリコーン樹脂及び (B-1) ポリメタロカルボシラン樹脂を含有する本発明の組成物を塗布し、該組成物から溶剤を乾燥させて得られる半硬化塗膜を粘着層として有するラベルである。本発明の耐熱ラベル 1-1 の粘着層は、さらに亜鉛粉末、錫粉末及びアルミニウム粉末からなる群から選択される少なくとも 1 種を含んでいてもよく、無機充填材をさらに含んでいてもよい。

本発明の耐熱ラベル 1-2 は、(A) シリコーン樹脂並びに (B-2) 亜鉛粉末、錫粉末及びアルミニウム粉末からなる群から選択される少なくとも 1 種の高温粘着性無機粉末を含有する半硬化（hardened）塗膜からなる粘着層を支持体の粘着側に有することを特徴とする。このようなラベルは、例えば、(A) シリコーン樹脂及び (B-2) 高温粘着性無機粉末を含有する本発明の組成物を支持体の粘着側に塗布し、該組成物から溶剤を乾燥させて得られる半硬化塗膜を粘着層として有するラベルである。

耐熱ラベル 1-1 及び 1-2 には、支持体の、粘着層を有する面とは反対の面（表示側）に耐熱性のラベル基材層を設けることも可能である。ラベル基材層を設けない場合には、支持体に直接バーコード等の識別部を設けることが可能である。

本発明の耐熱ラベル 1 において、支持体は、フィルム状で耐熱性を有する物質が使用され、金属箔が好ましく使用される。支持体には微小な孔が設けられていても良い。孔を設けることによって、支持体に積層された粘着層やラベル基材層に含有される樹脂が高温下で分解する際に生じるガスが抜けやすくなり、ラベル基材層の膨張を抑制することができる。また、支持体の材質が、ラベルの貼り付け対象物となる製品と同じ材質であると、熱による膨張や収縮に対して比較的耐

性のあるラベルとなり、高温条件下においてラベルの剥離を抑制することができる。例えば、貼り付け対象物がアルミニウムの場合、より好ましい支持体はアルミニウム箔である。金属箔としては、アルミニウム箔、ステンレス箔、銅箔、鉄箔などが例示できる。支持体の厚みは、通常、約5～約100 μ m、好ましくは、
5 約10～約70 μ m、より好ましくは、約10～約60 μ mである。支持体が前記の範囲内にあると、熱膨張又は熱収縮を抑制する効果が大きいためラベルの崩壊が抑制され、柔軟性も併せ持つため貼り付け時に貼り付け対象物の形状に合わせることができる。

アルミニウム箔としては、JIS合金1N30、1085、1N90、1N99、3003、300
10 4、5052、8079、8021等を使用することができ、好ましくは1N30である。

ステンレス箔としては、マルテンサイト系（SUS410、SUS440）、フェライト系（SUS430、SUS444）、オーステナイト系（SUS304、SUS316）、二相系（SUS329J1、SUS329J4L）、SUS630、SUS631等を使用することができる。

その他の金属としてはJIS規格SPHC、SPCC、SECC、SGCC、SZACC、SA
15 1C等が使用できるがSPHC、SPCC規格のものが好ましい。

上記の支持体としては、通常、金属箔として市販されているものを使用することができ、入手は容易である。

本発明の耐熱ラベル1において、粘着層は、上記の半硬化塗膜をいう。即ち、本発明の組成物を少なくとも該組成物中の溶剤が実質的に除去されるまで乾燥したものであって、300℃以上の高温条件下においても発火することがなく、粘
20 着層としての機能を有するものである。

粘着層を形成するための、本発明の組成物を乾燥する温度及び時間は、本発明の組成物が乾燥されて、高温条件下において粘着層として使用できる限り特に制限されず、本発明の組成物を塗布した塗膜の厚みや溶剤含有量、支持体の材質や
25 厚みに応じて適宜変更される。例えば、熱風循環式オーブンを使用し、約50～240℃、好ましくは約80～約200℃で約1分～約60分間、好ましくは約1分～約20分間乾燥する。なお、乾燥時間は、熱風の風量に応じて適宜調節できる。

粘着層の乾燥（半硬化）時の厚みは、通常、約5～約100 μ m、好ましくは、

約10～約60 μ mである。乾燥膜厚がこの範囲にあると、被着体との接着性に優れ、粘着層の凝集破壊が抑制される。

本発明の耐熱ラベル1は、支持体の粘着側に粘着層を有するが、支持体のもう一方の側である表示側に耐熱性のラベル基材層を設けることもできる。ラベル基
5 材層は300℃以上の高温条件に耐えるものであれば、従来使用又は報告されて
いるラベル基材形成用の組成物、例えばシリコーン樹脂、無機粉末及び有機溶剤
を含有する組成物を乾燥して得られる塗膜などが使用できる。また、本発明の組
成物を加熱して得られる硬化塗膜もラベル基材層として使用できる。該ラベル基
材層は、支持体の表示側に本発明の組成物を塗布し、該組成物中の溶剤が実質的
10 に除去され、かつ該組成物中の樹脂が架橋する温度で乾燥し、該組成物を硬化塗
膜とならしめることによって、形成することができる。

本発明の組成物を使用してラベル基材層を形成する際に、本発明の組成物を硬
化する温度及び時間は、本発明の組成物が硬化されて高温条件下においてラベル
基材層として使用できる限り特に制限されず、本発明の組成物を塗布した塗膜の
15 厚みや溶剤含有量、支持体の材質や厚みに応じて適宜変更される。例えば、熱風
循環式オーブンを使用し、約245～500℃、好ましくは約250～約40
0℃で約1分～約40分間、好ましくは約2分～約20分間乾燥する。なお、乾
燥時間は、熱風の風量に応じて適宜調節できる。ラベル基材層の乾燥時の厚みは、
通常、約0.5～約100 μ m、好ましくは、約1～約60 μ mである。

20 なお、本発明の組成物が硬化したラベル基材層を有する耐熱ラベル1を製造す
る場合には、まず支持体の表示側にラベル基材層を形成し、次いで支持体の粘着
側に粘着層を形成する。これは、ラベル基材層形成にて使用される硬化条件が粘
着層形成にて使用される乾燥条件より厳しいため、粘着層を形成してからラベル
基材層を形成すると、両層とも硬化塗膜となり、高温条件下での耐熱ラベルの貼
25 り付けができなくなるためである。従来のラベル基材形成用の組成物を使用して
ラベル基材層を形成する場合には、該組成物に適用される乾燥条件と、粘着層に
適用される乾燥条件とを考慮して、層形成の順番を適宜設定できる。

本発明の耐熱ラベル1の製造方法は、本発明の組成物を支持体の片面上に塗布
する工程、及び該塗布物を乾燥して半硬化塗膜にする工程を有する。

本発明の組成物を支持体の粘着側又は表示側に塗布する工程としては、例えば、本発明の組成物が、スクリーン印刷等の印刷、ロールコーター方式、グラビヤロールコーター方式、ドクターブレード方式、バーコーター方式等により支持体の粘着側又は表示側に塗布する方法により行われる。塗布方法としては、スクリーン印刷、グラビヤロールコーター方式、バーコーター方式が好ましい。本発明の組成物は支持体に塗布された後、乾燥され半硬化塗膜（粘着層）が形成される。乾燥条件は、上記の粘着層の乾燥条件と同様である。

また、本発明の組成物の硬化塗膜のラベル基材層を有する耐熱ラベル 1 の製造方法は、前記の製造方法における本発明の組成物を支持体の粘着側に塗布する工程の前に、耐熱性のラベル基材層用組成物を支持体の表示側に塗布する工程、及び該塗布物を加熱して硬化（cured）塗膜とする工程を有する。

耐熱性のラベル基材層用組成物として本発明の組成物を使用する場合、耐熱性のラベル基材層用組成物を塗布する工程は、上記の本発明の組成物を塗布する工程と同様にして行うことができる。また、該塗布物を乾燥して該組成物を硬化させる（cured）工程は、上記のラベル基材層形成の硬化条件と同様である。

耐熱性のラベル基材層用組成物として従来のラベル基材形成用の組成物を使用する場合も上記の本発明の組成物を支持体の表示側に塗布する工程と同様にして行うことができる。硬化させる工程は、使用する組成物に応じて適宜乾燥条件を選択できる。

本発明の耐熱ラベル 2 は、支持体と金属箔層とからなり、支持体の片面側（接着側）にアルミニウム箔、アルミニウム合金箔、錫箔及び錫合金箔からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属箔（以下、接着性金属箔と称することがある）層を有し、約 670～約 1100℃、好ましくは約 700～約 1000℃での使用に適する。なお、耐熱ラベル 2 は、錫箔又は錫合金箔を使用する場合には、約 670～1100℃だけでなく、約 300～670℃でも使用できる。支持体と接着性金属箔層の間に、接着性金属箔層を接着するための接着層を設けることもできる。耐熱ラベル 2 は、接着性金属箔が高温で熔融することによって、貼り付け対象物に貼り付く。なお、溶射により支持体表面にアルミニウムを吹き付けてアルミニウム層を設けた場合、貼り付け対象物の温度では熔融せず、貼り付け

対象物に貼り付けられない。これは、溶射による層では表面積が大きく、その表面が酸化され、熔融温度が上昇したと考えられる。

耐熱ラベル 2 において、支持体は、所望のラベルが使用される温度域において熔融することのない、フィルム状の物質が使用され、好ましくは金属箔である。

- 5 支持体の材質が貼り付け対象物の材質と同じであると、熱による膨張や収縮に対してより耐性のあるラベルとなる。金属箔としては、ステンレス箔、銅箔、鉄箔などが例示でき、好ましいのはステンレス箔である。支持体の厚みは、通常、約 5 ～ 約 100 μm 、好ましくは、約 10 ～ 約 50 μm 、より好ましくは、約 10 ～ 約 40 μm である。支持体が前記の範囲内にあると、熱膨張又は熱収縮を抑制する効果が大きい。そのためラベルの崩壊が抑制され、柔軟性も併せ持つため貼り付け時に貼り付け対象物の形状に合わせることができる。ステンレス箔の具体例については、耐熱ラベル 1 の支持体の場合と同様である。また、他の金属箔の具体例についても耐熱ラベル 1 の支持体の場合と同様である。
- 10

- 耐熱ラベル 2 においては、接着性金属箔層が高温で熔融することによって、ラベルの貼り付けが可能となる。従って、接着性金属箔層は支持体の接着側にのみ設けられる。接着性金属箔層の厚みは通常、約 1 ～ 約 300 μm 、好ましくは約 10 ～ 約 100 μm である。好ましい接着性金属箔層はアルミニウム箔層である。アルミニウム箔としては、JIS 合金 1N30、1085、1N90、1N99、3003、3004、5052、8079、8021 等を使用することができ、好ましくは 1N30 である。アルミニウム合金箔において、合金に占めるアルミニウムの組成割合は通常、50 ～ 99 重量%、好ましくは 70 ～ 99 重量%である。また、錫合金箔の場合も同様であり、合金に占める錫の組成割合は通常、50 ～ 99 重量%、好ましくは 70 ～ 99 重量%である。アルミニウム合金としては、アルミニウムとその他の金属との合金であり、耐熱ラベル 2 の貼り付けられる温度において熔融するものであれば良い。錫合金の場合も同様であり、錫とその他の金属との合金であり、耐熱ラベル 2 の貼り付けられる温度において熔融するものであれば良い。また、合金化することで熔融温度を調整することができる。合金箔としては、例えば、アルミニウムと、亜鉛、錫、インジウム、銅、ニッケル、銀からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属との合金であり、好ましくは、アルミニウムと亜鉛の合金、ア
- 15
- 20
- 25

ルミニウムと錫の合金である。

接着性金属箔層は、例えば、支持体と接着性金属箔層を樹脂等により構成される接着層を介して接着する方法によって、支持体に積層される。支持体に接着させる接着性金属箔層の面積は、支持体が貼り付け対象物に貼り付く限り特に制限
5 されない。接着性金属箔層の面積は支持体の面積に対し、10～100%、好ましくは20～100%である。また、接着性金属箔層の形状は、支持体が貼り付け対象物に貼り付く限り特に制限されない。例えば、支持体の全面を覆うように接着性金属箔層を積層することもできるし、支持体の中心部に支持体の面積の50%程度の面積の円形、矩形等の形状の接着性金属箔層を積層することもできる
10 し、支持体が四角形の場合、支持体の4角に、支持体の面積の10%程度の面積の円形、矩形等の形状の接着性金属箔層を各々積層することもできる。

接着層は、支持体と接着性金属箔層とを接着する。接着層は接着性金属箔が溶解して支持体及び貼り付け対象物と付着するまでの間、支持体と接着性金属箔とを接着できるものであれば特に限定されない。接着層を構成する接着剤としては
15 、通常、ポリエチレン（低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンを包含する）、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイソブチレン、イソブチレン無水マレイン酸コポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化プロピレン、ポリ塩化プロピレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルエーテルなどのポリオレフィン系樹脂；ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリルアミドなどのアクリレート系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ポリシクロペンタジエンなどの石油系樹脂；ストレートシリコーン樹脂、シリコーン粘着剤、変性シリコーン樹脂などのシリコーン系樹脂；100%フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂などのフェノール系樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、フェノール変性アルキド樹脂、スチレン化アルキド樹脂、シリコーン変性アルキド樹脂などの変性アルキド樹脂等が例示でき、1種単独或いは2種以上組み合わせて使用できる。これらの樹脂は必要に応じて溶剤に溶解又は分散されて使用される。
25 。また、これらの樹脂だけではなく、融点の低い他の金属箔も使用することが可

能である。接着層を構成する接着剤は、金属箔が支持体に付着する温度付近で熱により蒸発又は分解する樹脂が好ましい。また、樹脂接着剤には、これらの接着剤に加えて、適宜添加剤などを配合することが可能である。

接着層は支持体と接着性金属箔が剥離しない程度の接着性を保持すればよい。

- 5 樹脂接着剤の場合、通常、溶剤除去後の厚みが、約0.1～約50 μm 、好ましくは約2～約10 μm である。接着層の厚みは、薄い方が樹脂接着剤の蒸発及び分解に有利である。

- また樹脂接着剤層の面積は、上述のように、支持体と接着性金属箔が剥離しない程度の接着性を保持するものであればよいが、好ましくは、接着性金属箔の面積に対し1～100%、より好ましくは1～80%である。支持体と接着性金属箔層との間に接着剤が存在しない部分が存在すると、その部分では接着性金属箔が支持体に直接接触し、超高温条件下で接着性金属箔が熔融して支持体と接着しやすくなるため、ラベルを貼り付け対象物に強固に貼り付けることができる。例えば、接着剤層をスパイラル状とすると貼り付け対象物に強固に貼り付くラベルとすることができる。
- 10 15

- 樹脂接着剤を使用して、支持体と接着性金属箔を接着する場合、上記の接着剤（必要に応じて溶剤を加えられ）を支持体に塗布後、乾燥させてから接着性金属箔を接着してもよいし、接着性金属箔に接着剤を塗布後、乾燥させてから支持体を接着してもよい。これらの方法は接着剤中の溶剤が乾燥により除去しやすいため好ましい。また、支持体に接着剤を接着後接着性金属箔を該接着剤に接着してから乾燥したり、接着性金属箔に接着剤を接着後支持体を該接着剤に接着してから乾燥しても良い。さらに、支持体と接着性金属箔との間に樹脂フィルムを挟み、樹脂が接着性を発揮する温度で加熱し、圧着する方法でも良い。
- 20

- 接着剤を支持体、接着性金属箔に塗布する方法は特に限定されないが、通常、スクリーン印刷等の印刷、ロールコーター方式、グラビヤロールコーター方式、ドクターブレード方式、バーコーター方式などが用いられる。接着剤の乾燥は溶剤が実質的に除去されるまで行われ、乾燥温度、乾燥時間等は接着剤に応じて適宜設定できる。
- 25

融点の低い他の金属箔を接着剤に使用する場合、該他の金属箔を支持体と接着

性金属箔の間に積層し、挟まれた金属が溶融する温度で加熱することにより接着できる。

本発明の耐熱ラベル 2 は、支持体の接着側に接着性金属箔層を有するが、もう一方の側（表示側）に耐熱性のラベル基材層を設けることもできる。ここで、ラベル基材層は、耐熱ラベル 2 が使用される温度条件（約 670℃～約 1100℃）に耐えるものであれば、従来使用又は報告されているラベル基材形成用の組成物、例えばシリコーン樹脂、無機充填材及び有機溶剤を含有する組成物を乾燥して得られる塗膜などが使用できる。また、本発明の組成物を乾燥して得られる硬化塗膜は 1100℃での使用にも耐えることから、ラベル基材層として好ましい。この場合、支持体の表示側に本発明の組成物を塗布し、該組成物中の溶剤が実質的に除去され、かつ該組成物中の樹脂が架橋する温度で乾燥し、該組成物を硬化塗膜とならしめることによって、ラベル基材層を形成することができる。ラベル基材層を支持体に塗布する方法は、耐熱ラベル 1 の場合と同様である。

支持体に本発明の組成物を塗布後、本発明の組成物を硬化させるため、乾燥する。乾燥する温度及び時間は、本発明の組成物中の溶剤が実質的に除去される限り特に制限されず、本発明の組成物を塗布した塗膜の厚みや溶剤含有量、支持体の材質や厚みに応じて適宜変更される。例えば、熱風循環式オーブンを使用し、約 245～500℃、好ましくは約 250～約 400℃で約 1 分～約 40 分間、好ましくは約 2 分～約 20 分間乾燥する。なお、乾燥時間は、熱風の温度や風量に応じて適宜調節できる。ラベル基材層の乾燥時の厚みは、通常、約 0.5～約 100 μm 、好ましくは、約 1～約 60 μm である。

ラベル基材層の形成は、支持体が接着剤層、接着性金属箔層を積層していない状態で行われても良いし、支持体が接着剤層と接着性金属箔層とにより積層されている状態で行われても良い。

本発明の耐熱ラベル 1 及び 2 に共通な事項について説明する。色による分類で製品管理の要求を十分に満たすのであれば、着色した（例えば着色無機粉末を含有した）ラベル基材層を使用することによって、製品管理可能となるため、識別部を設けなくてもよい。しかし、より詳細に製品管理をする場合であれば、ラベル基材層に識別部を設けることが好ましい。識別部を設けることによって、耐熱

ラベルをデータキャリアとして使用することが可能となる。従って、識別部を設けたラベルを製品に貼り付けることによって、その製品に様々な情報を付与することが可能となる。耐熱ラベル 1 又は 2 がラベル基材層を有していない場合には、支持体の表示側に設けられる。

- 5 識別部は、通常は公知の耐熱性インクにより、ラベル基材層に文字や記号（バーコード等）をはじめとするパターンやイメージを印刷することによって形成される。このような識別部を設けることによって、バーコードラベルに代表されるようなデータキャリアラベルとして使用される。識別部の例としては、UPC
- 10 コード、JAN/EAN コード（JIS-X-0501、ISO/IEC15420）、CODE39（JIS-X-0503、ISO/IEC15388）、CODE128（JIS-X-0504、ISO/IEC15417）、ITF（Interleaved 2 of 5）（JIS-X-0502、ISO/IEC15390）、NW-7（Codabar）（JIS-X-0503）、RSS14（UCC/EAN）のような 1 次元バーコード、QR コード（JIS-X-0510、ISO/IEC18004）、Micro QR コード、PDF417（ISO/IEC15438）、DataMatrix（ISO/IEC16022）、MaxiCode（ISO/IEC16023）、AztecCode（ISS1997）
- 15 ））、UCC/EAN コンポジット（UCC/EAN、ITS1999）のような 2 次元コードなどの任意の識別コード、文字が挙げられる。好ましい識別部は、1 次元バーコード、2 次元バーコードである。

- 上記の耐熱性インクとしては、高温処理工程を行う温度、すなわち、300℃以上の温度に耐えられるインクが用いられるが、とくに好適なものは着色顔料として、カーボン、金属酸化物等を含有する耐熱性インクである。この耐熱性インクに使用される金属酸化物としては、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、銅、マンガン、チタン、アルミニウムなどの金属の酸化物を 1 種又は 2 種以上混合したものであり、これらの金属酸化物は粉末として供給され、その平均粒径は通常、約 0.01～約 50 μm 、好ましくは約 0.1～約 10 μm である。
- 20

- 25 この着色顔料を含有した耐熱性インクは、例えば、着色顔料 100 重量部に対して、バインダー約 1～約 1,000 重量部、好ましくは約 10～約 200 重量部を混合して、必要により溶剤を加え、ディスパー、ボールミル、ロールミル、サンドミルなどの分散機により分散又は混練りして、液状又はペースト状とする方法により、製造することができる。この際、用いられるバインダーには、樹脂、

ワックス、油脂、低融点ガラス（ホウ珪酸ガラス、ソーダガラス等のガラスフリット）などが挙げられる。好ましくは、着色顔料、ガラスフリット及び有機のバインダーを含有する耐熱性インクである。

- 樹脂としては、シリコーン樹脂、炭化水素樹脂、ビニル樹脂、アセタール樹脂、
- 5 イミド樹脂、アミド樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂、タンパク樹脂、セルロース樹脂などが挙げられ、例えば、オルガノポリシロキサン、ポリメタロカルボシラン、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリイミド、ポリアミド、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ゼラチン、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの1種又は2種
- 10 以上の混合物又は共重合物が挙げられる。

- ワックスとしては、パラフィンワックス、天然ワックス、高級アルコールワックス、高級アミドワックス、高級脂肪酸、エステルワックスなどが挙げられ、例えば、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、蜜蝋、カルナバワックス、
- 15 ステアリルアルコール、パルミチルアルコール、オレイルアルコール、ステアロアミド、オレオアミド、パルミチロアミド、エチレンビスステアロアミド、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、エチルステアレート、ブチルパルミテート、パルミチルステアレート、ステアリルステアレートなどが挙げられる。

- 20 油脂としては、例えば、ヒマシ油、大豆油、アマニ油、オリーブ油、牛脂、ラード、鮎油などが挙げられる。また、低融点ガラスとしては、融点70℃以下のガラス又は溶剤に可溶なガラスがあり、例えば、融点700℃以下のガラスフリットで平均粒径約0.1～約100μm、好ましくは約0.2～約50μmのものや、水ガラスなどが挙げられる。

- 25 分散又は混練りの際に使用される溶剤としては、例えば、ヘキサン、オクタン、デカン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、ナフタリンなどの芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン、メタノール、エタノール、2-エチルヘキサノールなどのアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリ

5 コールジブチルエーテルなどのエーテル、酢酸メチル、蟻酸エチル、アセト酢酸エチルなどのエステル、ガソリン、灯油、軽油などの石油蒸留成分、水などがある。これらの希釈用に使用される溶剤は、着色顔料とバインダーとの合計量100重量部に対し、約500重量部以下、好ましくは約200重量部以下で用いるのがよい。

本発明の耐熱ラベルに、このような構成材料からなる耐熱性インクを用いて、パターンを形成するには、公知の印刷方法やレーザーマーキングなどにより、文字やバーコードなどの記号をはじめとする任意のパターンを形成すればよい。印刷方法としては、例えば、グラビアオフセット印刷、平板オフセット印刷、凸版
10 印刷、凹版印刷、シルクスクリーン印刷、インクジェット印刷、リボン印刷などが挙げられる。これらの印刷方法やレーザーマーキングは、ラベル基材層に識別部を設ける場合だけでなく支持体に直接識別標識を付与する場合にも適用され得る。

本発明の耐熱ラベルの形状は特に制限されないが、高温時の貼り付けに貼り付け機を使用するため、貼り付け機が扱える形状が好ましい。本発明の耐熱ラベルは、製品への貼り付けに適した形状に加工した支持体に他の構成要素（ラベル基材層、粘着層、接着層、接着性金属箔層、識別部など）を設けることによって製造することもできるし、大きな支持体に他の構成要素を設けたシートを作製した後、製品への貼り付けに適した形状に加工することによって製造することもできる。
15 加工する方法としては特に制限されないが、スリット加工、打ち抜き加工等の方法が例示される。

本発明の耐熱ラベルの貼り付け使用される貼り付け機は、高温での使用に耐えるものであれば特に制限されない。通常、貼り付け機のヘッド部のラベルと接触する部位が、高温でゆがみの少ない織物（好ましくは立体的に織り込まれた織物）が使用される。織物に使用される繊維は、通常、チラノ繊維、炭素繊維、ガラス繊維、アルミナ・シリカ繊維などが例示され、単独又は2種以上混合して使用される。これらの中でもチラノ繊維が好ましい。
25

表面の凹凸が大きい部分への貼り付けにおいては、貼り付け機のヘッドに使用される織物の凹凸に対する追従性が重要となる。即ち、織物の凹凸に対する追従

性が良いと、ラベルが貼り付け部分に接触する面積が大きくなり、その結果、ラベルの付着性が強いものとなる。チラノ繊維の織物は、折り込み幅を厚くすることによって弾力性が大きく、追従性が良好となる。従って、折り込み幅の厚いチラノ繊維の織物は、ラベルの付着性の点で有利である。

- 5 また、出願人は、下記の条件でチラノ繊維の織物の耐熱加圧サイクル試験を行い、チラノ繊維の織物が高温での貼り付けでも優れた耐熱性と耐加圧性を有することを確認している。

耐熱加圧サイクル試験

- 10 立体的に織り込まれたチラノ繊維を直方体（縦×横×高さ：80mm×180mm×8mm）を600℃の電気炉内に放置して、加圧（10秒間、100g/cm²）、次いで無加圧（6秒間）を1サイクルとし、9000サイクル繰り返した。チラノ繊維の外観上の劣化もなく、貼り付け機能も良好であった。

- 15 次に本発明の製品について説明する。本発明の製品は本発明の耐熱ラベル1又は2が貼り付けられたものであり、中間製品であっても最終製品であっても良い。本発明の耐熱ラベル1は貼り付け対象製品の温度が約300℃～約670℃の範囲において短時間で耐熱性製品に貼り付けが可能である。貼り付け時間は、通常、約1秒～約2分、好ましくは、約1秒～約1分、より好ましくは、約1秒～30秒である。製品としては、本発明の耐熱ラベルを貼り付け可能であり、製品の生産過程において製品の温度が約300～約1100℃になるものであれば良い。
- 20 耐熱ラベル1の貼り付けに適した製品は約300～約670℃の製品であり、耐熱ラベル2の貼り付けに適した製品は約670～約1100℃、好ましくは約700～約1000℃の製品である。本発明の製品は、通常、金属製品、窯業製品、ガラス製品等である。金属製品の具体例は、鉄鋼ピレット、アルミニウムピレット、ステンレスピレット、銅ピレットなどの金属ピレット、スラブ、コイル、H
- 25 鋼、丸管、棒材、板材等の一次成形製品、これら一次成形製品を押出成型、鋳造成型等の成形することにより得られる二次成形製品等である。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、本実施例及び比較例において使用した材料は以下のとおりである。

<支持体>

5 アルミニウム箔：

日本製箔(株)製 「1N-30-H-40RT」

厚さ40 μ m

ステンレススチール箔：

10 新日本製鐵(株)製 「SUS304 H-TA/MW」

厚さ20 μ m

<ポリメタロカルボシラン樹脂>

宇部興産(株)製 「チラノコートVS-100」

15 (ポリメタロカルボシラン樹脂を約49重量%含有)

「チラノコートVN-100」

(ポリメタロカルボシラン樹脂及びシリコーン樹脂を約50重量%含有)

20 <シリコーン樹脂>

信越化学工業(株)製 「KR255」

(ストレートシリコーン樹脂を約50重量%含有)

東芝シリコン(株)製 「TSR116」

(ストレートシリコーン樹脂を約50重量%含有)

25 信越化学工業(株)製 「KR3701」

(シリコーン粘着剤を約60重量%含有)

信越化学工業(株)製 「ES-1002T」

(エポキシ変性シリコーン樹脂を約50重量%含有)

<無機粉末>

- チタン工業(株)製 「KR-380」
(ルチル型酸化チタン)
- 大日精化(株)製 「TRNS OXIDE RED AA2005」
5 (Fe₂O₃)
- 丸尾カルシウム(株)製 「BIカオリン」 (カオリン)
- 三津沢化学薬品(株)製 亜鉛粉末 (亜鉛)
- 山石金属(株)製 「AT-Sn. No. 600」 (錫)
- 東洋アルミニウム(株)製 「AC-2500」 (アルミニウム)
- 10 他の無機粉末については市販品を使用した。

<分散剤>

楠本化成(株)製 「ディスパロンDA705」

15 <耐熱性インク>

ゼネラル(株)製 「HP-350A」

<アルミニウム箔層>

アルミニウム箔

- 20 日本製箔(株)製 「1N-30-H-40RT」
厚さ40 μm

<接着層>

ポリイソブチレン樹脂

- 25 新日本石油(株)製 「テトラックス 4T」

<離型シート>

ニッパ(株)製 「PET-50×1SS-4B」 (フッ素フィルム)

また、ラビングテストは、キシレンを含浸させた3～5枚のガーゼを使用して0.5～1 kg/cm²の圧力で粘着層又はラベル基材層をこすることにより行った。なお、ラビングテストにおいて5～6回こすって塗膜層がとけてガーゼに付着する場合には半硬化状態とし、15回こすっても層が剥離せず、ガーゼに層がほとんど付着しない場合には硬化状態とした。

実施例1（耐熱ラベル1-1）

ポリメタロカルボシラン樹脂としてチラノコートVS-100を20重量部、無機粉末としてKR-380を60重量部、分散剤としてディスパロンDA705を0.5重量部、及び有機溶剤としてキシレンを5重量部とり混練した後、ビーズミル分散機（アジサワ社製「LMZ-2」）を使用して3000rpmで1時間分散し、グランドゲージで平均粒子径5μm以下であることを確認し、分散ミルペースM-1を得た。

85.5gの分散ミルペースM-1にシリコン樹脂として20gのKR255を添加し、次いでキシレンを5g添加し、混練し、I・H・S粘度カップ（岩田粘度カップ社製）を使用した粘度計測にて粘度が25～30秒/25℃となるようさらにキシレンを追加して粘度調整し、塗布液とした。次に、厚さ40μmのアルミニウム箔の片面に、塗布液を乾燥後の塗膜厚が15μmとなるようにバーコーターでコートし、熱風循環式オープン（ASSF-114S、いすゞ製作所製）を使用して250℃で10分間乾燥した後、室温に放置した。ラビングテストにて塗膜が硬化状態であることを確認し、ラベル基材層を有する支持体を得た。

次に、この支持体の反対側（粘着層側）に、前記の塗布液を乾燥後の塗膜厚が40μmとなるようにバーコーターでコートし、熱風循環式オープン（ASSF-114S、いすゞ製作所製）を使用して200℃で5分間乾燥した後、室温に放置した。ラビングテストにて塗膜が半硬化状態であることを確認し、5cm×3cmの大きさにカットし、耐熱ラベルを得た。

実施例 2 ～ 1 4 (耐熱ラベル 1-1)

表 1 ～ 3 に示す組成及び乾燥条件で実施例 1 と同様に耐熱ラベルを得た。
 なお、実施例 1 0 ～ 1 2 では、ビーズミル分散機による分散は 3 0 0 0 r p m で
 1 時間ではなく 3 時間行った。また、実施例 1 3 では支持体の片面に半硬化塗膜
 5 (粘着層) のみ設け、硬化塗膜 (ラベル基材層) は設けなかった。

比較例 1 ～ 3

表 4 に示す組成及び乾燥条件で実施例 1 と同様に粘着層を有するラベルを
 得た。

10

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
ラベル 基 材 層 の組成	チラノコート VS-100	20	30	30	20	20
	チラノコート VN-100	—	—	—	—	—
	KR255	20	30	—	—	10
	TSR116	—	—	30	20	10
	KR-380	60	30	30	60	60
	TRNS OXIDE RED AA2005	—	—	—	—	—
	DA705	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	キシレン	10	7	13	10	10
ラベル基材層の乾燥条件		250℃で 10 分間				
粘着層の組成		ラベル基材層と同じ				
粘着層の乾燥条件		200℃で 5 分間				

表 2

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
ラベル 基 材 層 の組成	チラノコート VS-100	—	—	—	—	—
	チラノコート VN-100	40	40	30	30	30
	KR255	—	—	10	10	10
	TSR116	—	—	—	10	10
	KR-380	20	60	60	60	—
	TRNS OXIDE RED AA2005	—	—	—	—	60
	DA705	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	キシレン	10	10	10	10	10
ラベル基材層の乾燥条件		250℃で 10 分間				
粘着層の組成		ラベル基材層と同じ				実施例 1 の ラベル基材 層と同じ
粘着層の乾燥条件		200℃で 5 分間				

表 3

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
ラベル 基 材 層 の組成	チラノコート VS-100	—	—	—	20
	チラノコート VN-100	60	30	—	—
	KR255	20	10	—	20
	TSR116	20	10	—	—
	KR-380	—	30	—	—
	B I カオリン	—	—	—	60
	TRNS OXIDE RED AA2005	60	30	—	—
	DA705	0.5	0.5	—	0.5
	キシレン	10	10	—	10
ラベル基材層の乾燥条件		250℃で 10 分間			
粘着層の組成		実施例 6 のラベル基 材層と同じ	実施例 10 のラベル基 材層と同じ	実施例 10 のラベル基 材層と同じ	実施例 1 のラベル 基材層と 同じ
粘着層の乾燥条件		200℃で 5 分間			

表 4

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
粘着層 の組成	チラノコート VS-100	—	—	—
	チラノコート VN-100	—	—	—
	KR255	60	40	—
	TSR116	—	—	60
	KR-380	30	60	30
	TRNS OXIDE RED AA2005	—	—	—
	DA705	0.5	0.5	0.5
	キシレン	7	10	13
粘着層の乾燥条件		150℃で 5 分間		
ラベル基材層の組成		実施例 1 のラベル基材層と同じ		
ラベル基材層の乾燥条件		250℃で 10 分間		

試験例 1

- 5 上記実施例 1～14 及び比較例 1～3 において得られたラベルを使用して以下に示す試験を行った。試験結果を表 5 及び 6 に示す。これに加え、実施例 14 のラベル基材層にバーコードを印刷すると、鮮明なバーコード印刷が可能であった。また、バーコードの印刷された前記ラベルを、貼り付け試験 1、2 及び 3 と同じ条件で貼り付け、バーコードの状態を観察したところ、貼り付け機によるバー
- 10 コードのはがれがなく鮮明で、バーコード読みとり機による読みとりも良好であった。

高温貼り付け試験 1 :

- 表面温度 500℃のアルミニウムビレットの側面に、手動の貼り付け機を使用
- 15 して、ラベルを 50 g/cm²の圧力で 5 秒間圧着した後、アルミニウムビレットを室温まで放冷し、ラベルの付着状況、ラベルの外観及び耐擦傷性を観察した。なお、実施例 13 のラベルについてはラベル基材層がないため、外観及び耐擦傷性の評価を行っていない。結果を表 5 に示す。

付着性については、ラベルがはがれ落ちていないものを「A」と示し、ラベルがはがれ落ちていたものを「C」とした。

外観については、ラベル基材層が支持体から一部剥離している状態を「C」と示し、ラベルに大きな変化のない状態を「A」とした。

- 5 耐擦傷性については、ラベル基材層を、500g程度の荷重を硬貨にかけながら5cm/秒の速度で2～3回スクラッチし、ラベル基材層が支持体からポロポロと剥離する状態を「C」と示し、ラベル基材層が全く傷つかない又は該層の表面の一部が欠けた程度の状態を「A」と示した。

高温貼り付け試験2：

- 10 貼り付け対象物（アルミニウムピレット）の表面温度が600℃であること以外は高温貼り付け試験1と同様にして試験した。結果を表5に示す。

高温貼り付け試験3：

貼り付け対象物（鉄ピレット）の表面温度が660℃であること以外は高温貼り付け試験1と同様にして試験した。結果を表6に示す。

表 5

	貼り付け試験 1 500℃			貼り付け試験 2 600℃		
	付着性	外観	耐擦傷性	付着性	外観	耐擦傷性
実施例 1	A	A	A	A	A	A
実施例 2	A	A	A	A	A	A
実施例 3	A	A	A	A	A	A
実施例 4	A	A	A	A	A	A
実施例 5	A	A	A	A	A	A
実施例 6	A	A	A	A	A	A
実施例 7	A	A	A	A	A	A
実施例 8	A	A	A	A	A	A
実施例 9	A	A	A	A	A	A
実施例10	A	A	A	A	A	A
実施例11	A	A	A	A	A	A
実施例12	A	A	A	A	A	A
実施例13	A	—	—	A	—	—
実施例14	A	A	A	A	A	A
比較例 1	C	C	C	C	C	C
比較例 2	C	C	C	C	C	C
比較例 3	C	C	C	C	C	C

表 6

	貼り付け試験 3 660℃		
	付着性	外観	耐擦傷性
実施例 1	A	A	A
実施例 2	A	A	A
実施例 3	A	A	A
実施例 4	A	A	A
実施例 5	A	A	A
実施例 6	A	A	A
実施例 7	A	A	A
実施例 8	A	A	A
実施例 9	A	A	A
実施例 10	A	A	A
実施例 11	A	A	A
実施例 12	A	A	A
実施例 13	A	—	—
実施例 14	A	A	A
比較例 1	C	C	C
比較例 2	C	C	C
比較例 3	C	C	C

実施例 15 (耐熱ラベル2)

- ポリメタロカルボシラン樹脂としてチラノコートVS-100を20重量部、
 5 無機粉末としてKR-380を60重量部、分散剤としてディスパロンDA705を0.5重量部、及び有機溶剤としてキシレンを5重量部とり混練した後、ビーズミル分散機（アジサワ社製「LMZ-2」）を使用して3000rpmで1時間分散し、グラインドゲージで平均粒子径5 μ m以下であることを確認し、分散ミルベースM-1を得た。
- 10 85.5gの分散ミルベースM-1にシリコン樹脂として20gのKR255を添加し、次いでキシレンを5g添加し、混練し、I・H・S粘度カップ（岩田粘度カップ社製）を使用した粘度計測にて粘度が25～30秒/25℃となるようさらにキシレンを追加して粘度調整し、塗布液とした。次に、厚さ20 μ mのステンレス箔の片面に、塗布液を乾燥後の塗膜厚が15 μ mとなるようにパー

コーターでコートし、熱風循環式オープン（ASSF-114S、いすゞ製作所製）を使用して250℃で10分間乾燥した後、室温に放置した。ラッピングテストにて塗膜が硬化状態であることを確認し、ラベル基材層を有する支持体を得た。

- 次に、厚さ40 μm のアルミニウム箔片面の全面に接着剤としてテトラックス
 5 4T を、乾燥後の塗膜厚が8 μm となるようにバーコーターでコートし、熱風循環式オープン（ASSF-114S、いすゞ製作所製）を使用して100℃で5分間乾燥した後、室温に放置し、接着層を有するアルミニウム箔を得た。

- 得られたラベル基材層を有する支持体と接着層を有するアルミニウム箔とを貼り合わせた。得られた積層シートを5 cm×3 cmの大きさにカットし、耐熱
 10 ラベルを得た。

実施例16～27（耐熱ラベル2）

- 表7～9に示す組成及び乾燥条件で実施例15と同様にして耐熱ラベルを得た。
 なお、実施例24～26では、ビーズミル分散機による分散は3000 rpmで
 15 1時間ではなく3時間行った。また、実施例27では支持体の片面に接着層を介してアルミニウム箔のみ形成し、硬化塗膜（ラベル基材層）は設けなかった。

表7

		実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19
ラベル 基 材 層 の 組 成	チラノコート VS-100	20	30	30	20	20
	チラノコート VN-100	—	—	—	—	—
	KR255	20	30	—	—	10
	TSR116	—	—	30	20	10
	KR-380	60	30	30	60	60
	TRNS OXIDE RED AA2005	—	—	—	—	—
	DA705	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	キシレン	10	7	13	10	10
ラベル基材層の乾燥条件		250℃で10分間				
接着面側の構成		接着層とアルミニウム箔				

表 8

		実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24
ラベル 基 材 層 の組成	チラノコート VS-100	—	—	—	—	—
	チラノコート VN-100	40	40	30	30	30
	KR255	—	—	10	10	10
	TSR116	—	—	—	10	10
	KR-380	20	60	60	60	—
	TRNS OXIDE RED AA2005	—	—	—	—	60
	DA705	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	キシレン	10	10	10	10	10
ラベル基材層の乾燥条件		250℃で 10 分間				
接着面側の構成		接着層とアルミニウム箔				

表 9

		実施例 25	実施例 26	実施例 27
ラベル 基 材 層 の組成	チラノコート VS-100	—	—	—
	チラノコート VN-100	60	30	—
	KR255	20	10	—
	TSR116	20	10	—
	KR-380	—	30	—
	TRNS OXIDE RED AA2005	60	30	—
	DA705	0.5	0.5	—
	キシレン	10	10	—
ラベル基材層の乾燥条件		250℃で 10 分間		—
接着面側の構成		接着層とアルミニウム箔		

5

実施例 28～39（耐熱ラベル 2）

表 10～12 に示す組成及び乾燥条件で、アルミニウム箔の片面にストライプ状に接着剤をコートした以外は、実施例 15 と同様にして耐熱ラベルを得た。接

着剤のコート方法は以下のとおりである。

アルミニウム箔の片面に、バーコーターを使用して、幅 5 mm の接着剤コート領域及び幅 10 mm の接着剤非コート領域を交互に設け、45℃の角度のスパイラル方式でストライプ状に接着剤を塗布した。

- 5 なお、実施例 36～38 では、ピーズミル分散機による分散は 3000 rpm で 1 時間ではなく 3 時間行った。また、実施例 39 では支持体の片面に接着層を介してアルミニウム箔のみ形成し、硬化塗膜（ラベル基材層）は設けなかった。

表 10

		実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31
ラベル 基材層 の組成	チラノコート VS-100	30	30	20	20
	チラノコート VN-100	—	—	—	—
	KR255	30	—	—	10
	TSR116	—	30	20	10
	KR-380	30	30	60	60
	TRNS OXIDE RED AA2005	—	—	—	—
	DA705	0.5	0.5	0.5	0.5
	キシレン	7	13	10	10
ラベル基材層の乾燥条件		250℃で 10 分間			
接着面側の構成		接着層とアルミニウム箔			

表 1 1

		実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36
ラベル 基 材 層 の組成	チラノコート VS-100	—	—	—	—	—
	チラノコート VN-100	40	40	30	30	30
	KR255	—	—	10	10	10
	TSR116	—	—	—	10	10
	KR-380	20	60	60	60	—
	TRNS OXIDE RED AA2005	—	—	—	—	60
	DA705	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	キシレン	10	10	10	10	10
ラベル基材層の乾燥条件		250℃×10 分				
接着面側の構成		接着層とアルミニウム箔				

表 1 2

		実施例 37	実施例 38	実施例 39
ラベル 基 材 層 の組成	チラノコート VS-100	—	—	—
	チラノコート VN-100	60	30	—
	KR255	20	10	—
	TSR116	20	10	—
	KR-380	—	30	—
	TRNS OXIDE RED AA2005	60	30	—
	DA705	0.5	0.5	—
	キシレン	10	10	—
ラベル基材層の乾燥条件		250℃×10 分		
接着面側の構成		接着層とアルミニウム箔		

試験例 2

上記実施例 1 及び 15～39 及び比較例 1～3 において得られたラベルを使用して以下に示す試験を行った。

高温貼り付け試験 4 :

- 5 貼り付け対象物（鉄ビレット）の表面温度が 680℃であること以外は高温貼り付け試験 1 と同様にして試験した。なお、外観については、ラベルにわずかなクラックが発生していたものを「B」とした。結果を表 13 に示す。

高温貼り付け試験 5 :

- 10 貼り付け対象物（鉄ビレット）の表面温度が 700℃であること以外は高温貼り付け試験 1 と同様にして試験した。なお、実施例 1 のラベルについては本試験の対象外とした。結果を表 13 に示す。

高温貼り付け試験 6 :

- 15 貼り付け対象物（鉄ビレット）の表面温度が 1000℃であること以外は高温貼り付け試験 1 と同様にして試験した。なお、実施例 1 のラベルについては本試験の対象外とした。結果を表 14 に示す。

表 1 3

	貼り付け試験 4 680℃			貼り付け試験 5 700℃		
	付着性	外観	耐擦傷性	付着性	外観	耐擦傷性
実施例 1	A	B	A	—	—	—
実施例15	A	A	A	A	A	A
実施例16	A	A	A	A	A	A
実施例17	A	A	A	A	A	A
実施例18	A	A	A	A	A	A
実施例19	A	A	A	A	A	A
実施例20	A	A	A	A	A	A
実施例21	A	A	A	A	A	A
実施例22	A	A	A	A	A	A
実施例23	A	A	A	A	A	A
実施例24	A	A	A	A	A	A
実施例25	A	A	A	A	A	A
実施例26	A	A	A	A	A	A
実施例27	A	—	—	A	—	—
実施例28	A	A	A	A	A	A
実施例29	A	A	A	A	A	A
実施例30	A	A	A	A	A	A
実施例31	A	A	A	A	A	A
実施例32	A	A	A	A	A	A
実施例33	A	A	A	A	A	A
実施例34	A	A	A	A	A	A
実施例35	A	A	A	A	A	A
実施例36	A	A	A	A	A	A
実施例37	A	A	A	A	A	A
実施例38	A	A	A	A	A	A
実施例39	A	—	—	A	—	—
比較例 1	C	C	C	C	C	C
比較例 2	C	C	C	C	C	C
比較例 3	C	C	C	C	C	C

表 1 4

	貼り付け試験 6 1000℃		
	付着性	外観	耐擦傷性
実施例15	A	A	A
実施例16	A	A	A
実施例17	A	A	A
実施例18	A	A	A
実施例19	A	A	A
実施例20	A	A	A
実施例21	A	A	A
実施例22	A	A	A
実施例23	A	A	A
実施例24	A	A	A
実施例25	A	A	A
実施例26	A	A	A
実施例27	A	—	—
実施例28	A	A	A
実施例29	A	A	A
実施例30	A	A	A
実施例31	A	A	A
実施例32	A	A	A
実施例33	A	A	A
実施例34	A	A	A
実施例35	A	A	A
実施例36	A	A	A
実施例37	A	A	A
実施例38	A	A	A
実施例39	A	—	—
比較例 1	C	C	C
比較例 2	C	C	C
比較例 3	C	C	C

実施例 4 0 及び 4 1（耐熱ラベル 1-1）並びに比較例 4 及び 5

- 本願実施例 1 において粘着層の乾燥後の塗膜厚を 30 μ m とし、乾燥条件を、
- 5 室温で 10 分間（比較例 4）、100℃で 5 分間（実施例 4 0）、200℃で 5 分間（実施例 4 1）又は 300℃で 5 分間（比較例 5）と設定し、実施例 1 と同

様にして耐熱ラベルを作成した。

得られたラベルを、表面温度 500℃ のアルミニウムビレットの上面に置き、
50 g/cm² の圧力で 5 秒間圧着した。圧着後アルミニウムビレットを室温ま
で放冷し、ラベルの燃焼、ラベルの外観及びラベルの付着性を観察した。

- 5 ラベルの燃焼については、ラベルが発火しなかったものを A、ラベルが発火し
たものを C と評価した。ラベルの外観については、ラベルに焦げがない状態を A、
ラベルに焦げがある状態を C と評価した。ラベルの付着性については、ラベルが
ビレットに付着しうきがない状態を A、ビレットからうきはがれているものを C
と評価した。結果を表 15 に示す。

10 表 15

	乾燥条件	塗膜厚	燃焼	外観	付着性
比較例 4	室温で 10 分間	30 μm	C	C	A
実施例 40	100℃で 5 分間	30 μm	A	A	A
実施例 41	200℃で 5 分間	30 μm	A	A	A
比較例 5	300℃で 5 分間	30 μm	A	A	C

溶剤含有量が多い比較例 4 のラベルは 500℃ で発火し、粘着層が半硬化より
硬化のすすんだ塗膜である比較例 5 のラベルは付着しなかった。

15 実施例 42 (耐熱ラベル 1-2)

実施例 1 と同様にして、厚さ 40 μm のアルミニウム箔の片面にラベル基材層
を形成した。

- 次に、シリコーン樹脂として KR 3701 を 20 重量部、無機粉末として亜鉛
粉末を 36 重量部、分散剤としてディスパロン DA 705 を 0.3 重量部、有機
20 溶剤としてキシレンを 20 重量部とって混練りした後、前記のビーズミル分散機
を使用して 3000 rpm で 1 時間分散し、グランドゲージで平均粒子径 5 μ
m 以下であることを確認し、分散ミルベース M-2 を得た。76.3 g の分散ミ
ルベース M-2 に KR 3701 を 4 g 添加し、次いでキシレン 10 g を添加して
混練し、I・H・S 粘度カップを使用した粘度計測にて粘度が 55~60 秒/2
25 5℃ となるようさらにキシレンを追加して粘度調整し、塗布液とした。次に、こ

- の支持体の反対側（粘着層側）に、この塗布液を乾燥後の塗膜厚が $40\ \mu\text{m}$ となるようにパーコーターでコートし、熱風循環式オープン（ASSF-114S、いすゞ製作所製）を使用して 200°C で5分間乾燥して塗膜中の溶剤を除去した後、室温に放置した。得られたシートの粘着層面にフッ素離型シートを積層した後、 $5\ \text{cm} \times 3\ \text{cm}$ の大きさにカットし、耐熱ラベルを得た。なお、このラベルを被着体に貼り付ける場合には離型シートを剥がし、粘着層面を被着体に貼り付けた。

実施例 43～47（耐熱ラベル 1-2）

表 16 に示す組成で実施例 42 と同様にして耐熱ラベルを得た。

10 表 16

		実施例 42	実施例 43	実施例 44	実施例 45	実施例 46	実施例 47
ラベル基材層の組成		実施例 1 のラベル基材層と同じ					
ラベル基材層の乾燥条件		250°C で 10 分間					
粘着層 の組成	KR3701	24	40	24	40	24	40
	亜鉛粉末	36	36	—	—	—	—
	錫粉末	—	—	36	36	—	—
	A1 粉末	—	—	—	—	36	36
	DA705	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	キシレン	30	40	30	40	30	40
粘着層の乾燥条件		200°C で 5 分間					

実施例 48～53（耐熱ラベル 1-2）

シリコーン樹脂を KR255 に代え、表 17 に示す組成で実施例 42 と同様にして耐熱ラベルを得た。なお、離型シートは不要であるため使用しなかった。

表 1 7

		実施例 48	実施例 49	実施例 50	実施例 51	実施例 52	実施例 53
ラベル基材層の組成	実施例 1 のラベル基材層と同じ						
ラベル基材層の 乾燥条件	250℃で 10 分間						
粘着層 の組成	KR255	24	40	24	40	24	40
	亜鉛粉末	30	30	—	—	—	—
	錫粉末	—	—	30	30	—	—
	A 1 粉末	—	—	—	—	30	30
	DA705	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	キシレン	30	40	30	40	30	40
粘着層の乾燥条件	200℃で 5 分間						

実施例 5 4～5 9（耐熱ラベル 1-2）

- シリコーン樹脂を ES-1002T に代え、表 1 8 に示す組成で実施例 4 2 と
5 同様にして耐熱ラベルを得た。なお、離型シートは不要であるため使用しなかつた。

表 1 8

		実施例 54	実施例 55	実施例 56	実施例 57	実施例 58	実施例 59
ラベル基材層の組成	実施例 1 のラベル基材層と同じ						
ラベル基材層の 乾燥条件	250℃で 10 分間						
粘着層 の組成	ES-1002T	24	40	24	40	24	40
	亜鉛粉末	30	30	—	—	—	—
	錫粉末	—	—	30	30	—	—
	A 1 粉末	—	—	—	—	30	30
	DA705	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	キシレン	8	12	8	12	8	12
粘着層の乾燥条件	200℃で 5 分間						

比較例 6～8

- 10 無機粉末を使用せず、表 1 9 に示す組成で実施例 4 2 と同様にして耐熱ラベルを得た。なお、離型シートは、シリコーン粘着剤である KR3701 を使用した比較例 6 のラベルについてのみ使用した。

表 1 9

		比較例 6	比較例 7	比較例 8
ラベル基材層の組成		実施例 1 のラベル基材層と同じ		
ラベル基材層の乾燥条件		250℃で 10 分間		
粘 着 層 の組成	KR3701	50	—	—
	KR255	—	50	—
	ES-1002T	—	—	50
	DA705	—	—	—
	キシレン	10	10	10
粘着層の乾燥条件		200℃で 5 分間		

比較例 9 ～ 1 7

- 亜鉛、錫、アルミニウム以外の無機粉末を使用し、表 2 0 及び 2 1 に示す組成
5 で実施例 4 2 と同様にして耐熱ラベルを得た。

表 2 0

		比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13
ラベル基材層の組成		実施例 1 のラベル基材層と同じ				
ラベル基材層の乾燥条件		250℃で 10 分間				
粘 着 層 の組成	KR3701	24	24	24	24	24
	タリウム粉末	36	—	—	—	—
	カオリン粉末	—	36	—	—	—
	ビスマス粉末	—	—	36	—	—
	鉄粉末	—	—	—	36	—
	セレン粉末	—	—	—	—	36
	DA705	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	キシレン	30	30	30	30	30
粘着層の乾燥条件		200℃で 5 分間				

表 2 1

		比較例 14	比較例 15	比較例 16	比較例 17
ラベル基材層の組成		実施例 1 のラベル基材層と同じ			
ラベル基材層の乾燥条件		250℃で 10 分間			
粘 着 層 の組成	KR3701	24	24	24	24
	テルル粉末	36	—	—	—
	インジウム粉末	—	36	—	—
	マグネシウム粉末	—	—	36	—
	アンチモン粉末	—	—	—	36
	DA705	0.3	0.3	0.3	0.3
	キシレン	30	30	30	30
粘着層の乾燥条件		200℃で 5 分間			

試験例 3

- 上記実施例 4 2 ～ 5 9 及び比較例 6 ～ 1 7 において得られたラベルを使用して
- 5 、貼り付け時と同じ温度でラベル貼り付け後 4 時間放置した以外は、試験例 1 と同様に、高温貼り付け試験 1 ～ 3 を行った。結果を表 2 2 及び 2 3 に示す。

表 2 2

	貼り付け試験 1 500℃			貼り付け試験 2 600℃		
	付着性	外観	耐擦傷性	付着性	外観	耐擦傷性
実施例42	A	A	A	A	A	A
実施例43	A	A	A	A	A	A
実施例44	A	A	A	A	A	A
実施例45	A	A	A	A	A	A
実施例46	A	A	A	A	A	A
実施例47	A	A	A	A	A	A
実施例48	A	A	A	A	A	A
実施例49	A	A	A	A	A	A
実施例50	A	A	A	A	A	A
実施例51	A	A	A	A	A	A
実施例52	A	A	A	A	A	A
実施例53	A	A	A	A	A	A
実施例54	A	A	A	A	A	A
実施例55	A	A	A	A	A	A
実施例56	A	A	A	A	A	A
実施例57	A	A	A	A	A	A
実施例58	A	A	A	A	A	A
実施例59	A	A	A	A	A	A
比較例 4	C	C	A	C	C	A
比較例 5	C	C	A	C	C	A
比較例 6	C	C	A	C	C	A
比較例 7	C	C	A	C	C	A
比較例 8	C	C	A	C	C	A
比較例 9	C	C	A	C	C	A
比較例10	C	C	A	C	C	A
比較例11	C	C	A	C	C	A
比較例12	C	C	A	C	C	A
比較例13	C	C	A	C	C	A
比較例14	C	C	A	C	C	A
比較例15	C	C	A	C	C	A
比較例16	C	C	A	C	C	A
比較例17	C	C	A	C	C	A

表 2 3

	貼り付け試験 3 660℃		
	付着性	外観	耐擦傷性
実施例42	A	A	A
実施例43	A	A	A
実施例44	A	A	A
実施例45	A	A	A
実施例46	A	A	A
実施例47	A	A	A
実施例48	A	A	A
実施例49	A	A	A
実施例50	A	A	A
実施例51	A	A	A
実施例52	A	A	A
実施例53	A	A	A
実施例54	A	A	A
実施例55	A	A	A
実施例56	A	A	A
実施例57	A	A	A
実施例58	A	A	A
実施例59	A	A	A
比較例 4	C	C	A
比較例 5	C	C	A
比較例 6	C	C	A
比較例 7	C	C	A
比較例 8	C	C	A
比較例 9	C	C	A
比較例10	C	C	A
比較例11	C	C	A
比較例12	C	C	A
比較例13	C	C	A
比較例14	C	C	A
比較例15	C	C	A
比較例16	C	C	A
比較例17	C	C	A

産業上の利用の可能性

本発明の耐熱ラベルは、耐熱性を有するため、高温処理工程の途中又は該工程後すぐの高温状態の耐熱性製品に貼り付けることが可能である。このため、バーコード等による耐熱性製品の管理がより早い段階から可能となる。また、金属製品等の耐熱製品の温度が室温付近になるまで待って従来のラベルを貼り付ける際に必要となる時間やエネルギー、冷却場所を削減することが可能となる。例えば、ステンレスピレットの生産においては、約1100℃のステンレスピレットに耐熱ラベル2を貼り付けることが可能である。また、アルミニウムピレットの生産においては、製造終了後の約650℃のアルミニウムピレットに耐熱ラベル1を直ぐに貼り付けることが可能である。

また、本発明のラベルを貼り付けた後にはがさなければ、従来のバーコードラベル等と同様に、流通、販売管理を行うことも可能である。なお、本発明において、製品とは製造工程後の流通されるものだけでなく、製造工程中の原料、中間物質等も含まれる。

請 求 の 範 囲

1. (A) シリコーン樹脂、(B) ポリメタロカルボシラン樹脂、亜鉛粉末、錫粉末
及びアルミニウム粉末からなる群から選択される少なくとも 1 種並びに (C) 溶剤
5 含有してなる耐熱ラベル用組成物。
2. (A) シリコーン樹脂と (B-1) ポリメタロカルボシラン樹脂及び (C) 溶剤を含有
する請求項 1 に記載の耐熱ラベル用組成物。
- 10 3. (A) シリコーン樹脂と (B-1) ポリメタロカルボシラン樹脂の重量配合比が約
1 : 約 9 ~ 約 9 : 約 1 である請求項 1 又は 2 に記載の耐熱ラベル用組成物。
4. (A) シリコーン樹脂と (B-1) ポリメタロカルボシラン樹脂の重量配合比が約
7 : 約 3 ~ 約 2 : 約 8 である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の耐熱ラベル用組成
15 物。
5. (A) シリコーン樹脂の重量平均分子量が約 1 0 0 0 ~ 約 5 0 0 0 0 0 0 である
請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の耐熱ラベル用組成物。
- 20 6. さらに (D) 無機充填材を含有する請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の耐熱ラベ
ル用組成物。
7. (A) シリコーン樹脂並びに (B-2) 亜鉛粉末、錫粉末及びアルミニウム粉末から
なる群から選択される少なくとも 1 種の高温粘着性無機粉末並びに (C) 溶剤を含
25 有する請求項 1 に記載の耐熱ラベル用組成物。
8. (A) シリコーン樹脂と (B-2) 亜鉛粉末、錫粉末及びアルミニウム粉末からなる
群から選択される少なくとも 1 種の高温粘着性無機粉末の重量配合比が約 1 : 約
5 ~ 約 1 0 : 約 1 である請求項 1 又は 7 に記載の耐熱ラベル用組成物。

9. (A) シリコーン樹脂、(B-1) ポリメタロカルボシラン樹脂、(B-2) 亜鉛粉末、
5 錫粉末及びアルミニウム粉末からなる群から選択される少なくとも1種の高温粘
着性無機粉末並びに(C) 溶剤を含有してなる請求項1に記載の耐熱ラベル用組成
物。
10. (B-1) ポリメタロカルボシラン樹脂がポリチタノカルボシラン樹脂及びポリ
リジルコニアカルボシラン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種である
請求項1～6又は9のいずれかに記載の耐熱ラベル用組成物。
11. (B-1) ポリメタロカルボシラン樹脂の重量平均分子量が約500～約10
000である請求項1～6、9又は10のいずれかに記載の耐熱ラベル用組成物。
12. (A) シリコーン樹脂並びに(B) ポリメタロカルボシラン樹脂、亜鉛粉末、錫
15 粉末及びアルミニウム粉末からなる群から選択される少なくとも1種を含有する
半硬化(hardened)塗膜からなる粘着層を支持体の粘着側に有する耐熱ラベル。
13. 半硬化塗膜が、請求項1～11のいずれかに記載の組成物を支持体に塗布
し、該組成物から溶剤を乾燥させて得られる塗膜である請求項12に記載の耐熱
20 ラベル。
14. 半硬化塗膜が(A) シリコーン樹脂及び(B-1) ポリメタロカルボシラン樹脂を
含有する請求項12に記載の耐熱ラベル。
- 25 15. 半硬化塗膜が(A) シリコーン樹脂並びに(B-2) 亜鉛粉末、錫粉末及びアルミ
ニウム粉末からなる群から選択される少なくとも1種の高温粘着性無機粉末を含
有する請求項12に記載の耐熱ラベル。
16. 半硬化塗膜が(A) シリコーン樹脂、(B-1) ポリメタロカルボシラン樹脂並び

に(B-2)亜鉛粉末、錫粉末及びアルミニウム粉末からなる群から選択される少なくとも1種の高温粘着性無機粉末を含有する請求項12に記載の耐熱ラベル。

17. 前記粘着層の厚みが約5～約100 μ mである請求項12～16に記載の耐熱ラベル。

18. 前記支持体の厚みが約5～約100 μ mである請求項12～17のいずれかに記載の耐熱ラベル。

19. 前記支持体がアルミニウム箔、ステンレス箔又は銅箔である請求項12～18のいずれかに記載の耐熱ラベル。

20. 支持体の表示側に、耐熱性のラベル基材層を有する請求項12～19のいずれかに記載の耐熱ラベル。

21. 前記ラベル基材層が、(A)シリコーン樹脂及び(B-1)ポリメタロカルボシラン樹脂を含有する硬化(cured)塗膜である請求項20に記載の耐熱ラベル。

22. 前記ラベル基材層が、請求項2～6のいずれかに記載の組成物を支持体に塗布し、該組成物を加熱して得られる硬化(cured)塗膜である請求項20又は21に記載の耐熱ラベル。

23. 前記ラベル基材層の厚みが約0.5～約100 μ mである請求項20～22のいずれかに記載の耐熱ラベル。

24. 前記ラベル基材層上に識別部を有する請求項20～23のいずれかに記載の耐熱ラベル。

25. 硬化粘着層を介して、請求項12～24のいずれかに記載の耐熱ラベルの

貼り付いた製品。

26. 請求項1～11のいずれかに記載の組成物を支持体の粘着側に塗布する工程、及び該塗布物を乾燥して半硬化塗膜にする工程を有する耐熱ラベルの製造方法。
- 5
27. 前記塗布物を乾燥する温度が約50～約240℃である請求項26に記載の製造方法。
- 10
28. 請求項1～11のいずれかに記載の組成物を支持体の粘着剤に塗布する工程の前に、耐熱性のラベル基材層用組成物を支持体の表示側に塗布する工程、及び該塗布物を乾燥して硬化（cured）塗膜とする工程を有する請求項26又は27に記載の製造方法。
- 15
29. 前記ラベル基材層用組成物が請求項2～6のいずれかに記載の組成物である請求項28に記載の製造方法。
30. 約300～約670℃の製品に請求項12～24のいずれかに記載の耐熱ラベルを貼り付ける、耐熱ラベル付き製品の製造方法。
- 20
31. 支持体と該支持体の接着側にアルミニウム箔、アルミニウム合金箔、錫箔及び錫合金箔からなる群から選択される少なくとも1種の金属箔層とを積層してなる耐熱ラベル。
- 25
32. 前記金属箔層が接着層を介して前記支持体と接着されている請求項31に記載の耐熱ラベル。
33. 前記金属箔層の厚みが5～100μmである請求項31又は32に記載の耐熱ラベル。

34. 前記支持体がステンレス箔、銅箔又は鉄箔である請求項31～33のいずれかに記載の耐熱ラベル。

- 5 35. 前記支持体の表示側に、耐熱性のラベル基材層を有する請求項31～34のいずれかに記載の耐熱ラベル。

36. 前記ラベル基材層の厚みが約0.5～約100 μ mである請求項35に記載の耐熱ラベル。

10

37. 前記ラベル基材層が、請求項2～6のいずれかに記載の組成物中の樹脂が架橋して得られる硬化(cured)塗膜である請求項35又は36に記載の耐熱ラベル。

- 15 38. 前記ラベル基材層上に識別部を有する請求項35～37のいずれかに記載の耐熱ラベル。

39. 請求項31～37のいずれかに記載の耐熱ラベルが貼り付けられた製品。

- 20 40. 約670～約1100℃の製品に請求項31～39のいずれかに記載の耐熱ラベルを貼り付ける、耐熱ラベル付き製品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012442

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09J183/04, C09J185/00, C09J11/04, C09J7/02, G09F3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09J183/04, C09J185/00, C09J11/04, C09J7/02, G09F3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-98899 A (NOF Corp.), 07 April, 2000 (07.04.00), Claims	1, 5-8, 12, 13, 15, 17-20, 22-40
Y	(Family: none)	2-4, 9-11, 14, 16, 21
Y	JP 62-138574 A (Ube Industries, Ltd.), 22 June, 1987 (22.06.87), Claims & EP 226460 A2 & US 4808659 A & JP 62-227981 A	1-40
P, Y	JP 2004-99842 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 02 April, 2004 (02.04.04), Claims; Par. No. [0045]	1, 5-8, 12, 13, 15, 17-20, 22-40
P, A	(Family: none)	2-4, 9-11, 14, 16, 21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 September, 2004 (16.09.04)

Date of mailing of the international search report
12 October, 2004 (12.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012442

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,A	JP 2004-91703 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 March, 2004 (25.03.04), Claims; Par. No. [0026] (Family: none)	1,5-8,12,13, 15,17-20, 22-40 2-4,9-11,14, 16,21
Y A	JP 11-335640 A (Intametarikkusu Kabushiki Kaisha), 07 December, 1999 (07.12.99), Claims; Par. Nos. [0010] to [0011] (Family: none)	1,5-8,12,13, 15,17-20, 22-40 2-4,9-11,14, 16,21
A	JP 2-173159 A (Ube Industries, Ltd.), 04 July, 1990 (04.07.90), Claims (Family: none)	1-40
A	JP 7-2575 A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), 06 January, 1995 (06.01.95), Claims (Family: none)	1-40
A	JP 64-42230 A (Showa Electric Wire & Cable Co., Ltd.), 14 February, 1989 (14.02.89), Claims (Family: none)	1-40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012442

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A matter common to claims 1-40 is the composition described in claim 1, i.e., "a composition for heat-resistant labels which comprises (A) a silicone resin; (B) at least one member selected from the group consisting of a polymetalloccarboxilane resin, zinc powder, tin powder, and aluminum powder, and (C) a solvent." However, as a result of an international search, it was found that the common matter neither is novel nor involves an inventive step because it is disclosed in the documents shown in the attached sheet or is easily achieved by persons skilled in the art based on the subject matters disclosed in the documents. The matter is hence not considered to be a special (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012442

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

technical feature in the meaning of Rule 13.2 of the Regulations under the PCT.

Furthermore, any other common matter cannot be regarded as a special technical feature. Consequently, claims 1-40 are not considered to be a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09J183/04, C09J185/00, C09J 11/04, C09J 7/02, G09F 3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09J183/04, C09J185/00, C09J 11/04, C09J 7/02, G09F 3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-98899 A (日本油脂株式会社) 2000.04.07, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 5-8, 12, 13, 15, 17-20, 22-40
Y		2-4, 9-11, 14, 16, 21
Y	JP 62-138574 A (宇部興産株式会社) 1987.06.22, 特許請求の範囲 &EP 226460 A2 &US 4808659 A	1-40

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.09.2004

国際調査報告の発送日

12.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和

4V

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& J P 62-227981 A	
P, Y	J P 2004-99842 A (信越化学工業株式会社) 2004.04.02, 特許請求の範囲, 【0045】 (ファミリーなし)	1, 5-8, 12, 13, 15, 17-20, 22-40
P, A		2-4, 9-11, 14, 16, 21
P, Y	J P 2004-91703 A (信越化学工業株式会社) 2004.03.25, 特許請求の範囲, 【0026】 (ファミリーなし)	1, 5-8, 12, 13, 15, 17-20, 22-40
P, A		2-4, 9-11, 14, 16, 21
Y	J P 11-335640 A (インターメタリックス株式会社) 1999.12.07, 特許請求の範囲, 【0010】-【0011】 (ファミリーなし)	1, 5-8, 12, 13, 15, 17-20, 22-40
A		2-4, 9-11, 14, 16, 21
A	J P 2-173159 A (宇部興産株式会社) 1990.07.04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-40
A	J P 7-2575 A (東芝セラミックス株式会社) 1995.01.06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-40
A	J P 64-42230 A (昭和電線電纜株式会社) 1989.02.14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-40

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-40に共通な事項は、請求の範囲1に記載された「(A) シリコーン樹脂、(B) ポリメタロカルボシラン樹脂、亜鉛粉末、錫粉末及びアルミニウム粉末からなる群から選択される少なくとも1種並びに(C) 溶剤を含有してなる耐熱ラベル用組成物」であるが、国際調査の結果、上記共通の事項は、別紙に記載された文献に開示されているか、各文献に開示された発明から当業者が容易に発明し得たものであるから、新規性ないし進歩性を有しておらず、PCT施行規則13.2における特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、他に特別な技術的特徴となりうる共通の事項が存在するものとも認められないから、請求の範囲1-40が、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であると認めることができない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。